

ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΠΕΡΙΠΛΟΚΩΝ — Ἄμμωνιακὰ περίπλοκα τοῦ ἐλαϊκοῦ χαλκοῦ*,
 ὑπὸ **T. Χριστοπούλου**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Αἱ ἀμμωνιοενώσεις τῶν κεκορεσμένων καὶ ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων μετὰ χαλκοῦ ἢ ἄλλων βαρέων μετάλλων, κατὰ τὴν σχετικὴν βιβλιογραφίαν, δὲν ἔχουσι μέχρι τοῦδε ἐρευνηθῆ, τοῦλάχιστον ἀπὸ γενικωτέρας ἀπόψεως. Ἡθελήσαμεν ὅθεν νὰ ἐξετάσωμεν κατ' ἀρχὰς τὸν τρόπον τῆς παρασκευῆς τῶν μετὰ χαλκοῦ τοιοῦτων ἐνώσεων τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος εἶτα δὲ τὸν σχηματισμὸν ἀντιστοίχων ἐνώσεων δι' ἀντικαταστάσεως τῆς ἀμμωνίας δι' ὀργανικῶν ἀμινοβάσεων.

Διὰ τὴν παρασκευὴν ἐναμμωνίου ἐλαϊκοῦ χαλκοῦ δύο μεθόδους ἠκολουθήσαμεν τὰς κατωτέρω :

Ὡς πρώτην ὕλην ἐχρησιμοποίησαμεν ἐλαϊκὸν χαλκὸν καθαρὸν, ὃν παρεσκευάσαμεν δι' ἐναλλαγῆς ἐξ ἐλαϊκοῦ νατρίου οὐδετέρου καὶ χημικῶς καθαροῦ ὀξικοῦ χαλκοῦ εἰς οἶνοπνευματικὸν περιβάλλον. Διὰ τὴν ἐντελῆ ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὀξικοῦ νατρίου ὁ σχηματισθεὶς ἐλαϊκὸς χαλκὸς διελύθη εἰς αἰθέρα, τὸ δὲ διάλυμα ἐπλύθη μετ' ἀφθόνου ὕδατος ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος δι' ἐξατμίσεως, ὁ ληφθεὶς ἐλαϊκὸς χαλκὸς ἐπλύθη ἐκ νέου ἐντὸς κάψης μετ' οἶνόπνευμα 95°, ἐξηράνθη καὶ ἀνελύθη. Ἡ ἀνάλυσις τοῦ παρασκευάσματος τούτου ἔδωσεν ἀποτελέσματα σχεδὸν θεωρητικὰ.

1^{ος} τρόπος παρασκευῆς. — Μέρος τοῦ οὕτω παρασκευασθέντος ἐλαϊκοῦ χαλκοῦ, φέρεται ἐντὸς σκαφιδίου ἐκ πορσελάνης, ὅπερ ἐτοποθετήθη ἐντὸς ὑαλίνου σωλήνος ἐκατέρωθεν συνδεδεμένου μετὰ ξηραντηρίων ὑργῶν πεπληρωμένων προσφάτου καυστικῆς ἄσβεστου. Διὰ τοῦ ἐνὸς ἄκρου τοῦ σωλήνος τούτου ἀφίεται νὰ διέλθῃ ἐπὶ χρονικὸν τι διάστημα ($\frac{1}{4}$ τῆς ὥρας περίπου) ξηρὸν ρεῦμα ἀμμωνίας. Ὁ ἐλαϊκὸς χαλκὸς ἀπορροφεῖ ἀμμωνίαν, ὅταν δὲ κορεσθῆ ταύτης παρουσιάζει ἀλλαγὴν τοῦ ἀρχικοῦ πρασίνου αὐτοῦ χρώματος εἰς βαθὺ κυανοῦν. Τὸ προῖον φέρεται ἀκολούθως ἐντὸς ξηραντήρος περιέχοντος πρόσφατον καυστικὴν ἄσβεστον, μετὰ παραμονὴν δὲ ἐντὸς αὐτοῦ ἐπὶ 12-24 ὥρας, ὑποβάλλεται εἰς ἀνάλυσιν.

Ἀνάλυσις παρασκευασθέντος ἐναμμωνίου ἐλαϊκοῦ χαλκοῦ. Ἡ ἀνάλυσις τοῦ παρασκευάσματος ὡς πρὸς χαλκὸν τελεῖται διὰ διακαύσεως μέρους τῆς οὐσίας ἐντὸς χωνευτηρίου, διαλύσεως τοῦ ὑπολείματος ἐν ἀραιῷ νιτρικῷ ὀξεῖ, ἐξατμίσεως τούτου καὶ κατακρημνίσεως τοῦ μετάλλου ὑπὸ καυστικοῦ νάτρου κατὰ τὴν γνωστὴν μέθοδον.

Τὸ ἐλαϊκὸν ὀξὺ προσδιορίζεται σταθμικῶς κατόπιν διασπάσεως τῆς οὐσίας εἰς αἰθερικὸν περιβάλλον ὑπὸ ἀραιοῦ νιτρικοῦ ὀξέος. Ἡ λιπαρὰ στιβὰς ἀφοῦ πλυθῆ μετ' ἀρκετοῦ ὕδατος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ συγκρατηθέντος νιτρικοῦ ὀξέος, φέρεται

* T. CHRISTOPCULCS.—Complexes Ammoniés de l'Oléate de Cuivre.

έντὸς προζυγισθέντος καψιδίου, ἀπομακρύνεται ὁ αἰθέρ δι' ἐξατμίσεως, ξηραίνεται εἰς τοὺς 100° καὶ ζυγίζεται.

Ἡ ἀμμωνία προσδιορίζεται κατὰ τὴν δι' ἀποστάξεως μέθοδον.

εὐρεθέν: χαλκὸς 8.86%, ἐλαϊκὸν ὄξυ 81.45%, ἀμμωνία 9.69%,
ὑπολογισθέν: » 9.16%, » » 81.31%, » 9.52%.

Εἰς τοὺς ἀριθμοὺς τούτους ἀντιστοιχεῖ ὁ τύπος $(C_{17}H_{33}COO)_2Cu \cdot 4NH_3$.

Διὰ τὴν ἐπιβεβαίωσιν τοῦ τύπου τούτου προέβημεν εἰς τὴν δι' ἠλεκτρολύσεως δοκιμασίαν τοῦ ἐν ἀπολύτῳ οἴνοπνεύματι διαλύματος τοῦ προϊόντος τούτου πυκνότητος 2%.

Τὸ διαυγὲς ὑγρὸν φέρεται ἐντὸς ποτηρίου μετὰ πορώδους διαφράγματος, ἀμφότερα δὲ τὰ ἠλεκτρόδια ἀποτελοῦνται ἐξ ἐλάσματος πλατίνης. Ἡ ἠλεκτρόλυσις βαίνει βραδέως καθότι τὸ διάλυμα εἶναι λίαν δυσηλεκτραγωγόν, ἐφ' ᾧ καὶ χρησιμοποιεῖται ρεῦμα μεγάλης σχετικῶς ἐντάσεως. Ἐν τῷ ἐλάσματι τῆς καθόδου ἀποβάλλεται χαλκὸς καὶ ἀμμωνία ἐνῶ περὶ τὴν ἀνοδὸν ἐλευθεροῦται ἐλαϊκὸν ὄξυ ὅπερ διαλύεται ἐντὸς τοῦ οἴνοπνευματικοῦ ὑγροῦ.

Ἐκ τοῦ πειράματος τούτου ἐπιβεβαιοῦται ποιωτικῶς ὁ ἀνωτέρω ἀναφερόμενος τύπος.

Ὁ ἐναμμώνιος ἐλαϊκὸς χαλκὸς ἀφιέμενος εἰς τὸν ἀέρα ἀποβάλλει ἀμμωνίαν μεταπίπτων οὕτως εἰς προϊόντα πτωχότερα ἀμμωνίας.

Ἡ ἔνωσις εἶναι ἀδιάλυτος εἰς ὀξόνην καὶ πλέον ἢ ἔλαττον διαλυτὴ εἰς ἀνυδρὸν αἰθέρ, βενζόλιον, χλωροφόρμιον καὶ ἀπόλυτον οἴνόπνευμα. Τὰ διαλύματα ταῦτα ἀφιέμενα ἐπὶ τινὰς ἡμέρας ἐν ἡρεμίᾳ ἀφήνουσι δι' ἀπωλείας ἀμμωνίας ὑπόστημα ἐλαϊκοῦ χαλκοῦ.

2^{ος} τρόπος παρασκευῆς.— Ἡ ἀερία ἀμμωνία ἀντεκατεστάθη εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην διὰ πυκνοῦ ὕδατικοῦ διαλύματος ἀμμωνίας. Πρὸς τούτοις μέρος τοῦ προϊόντος ὑπεβλήθη εἰς κατεργασίαν διὰ πυκνοῦ διαλύματος ἀμμωνίας 10%. Ὁ ἐλαϊκὸς χαλκὸς μεταβάλλεται εἰς πυκνότεστον κυανῆν μάζαν, ἡ δὲ ἀμμωνία χρώννυται ζωηρῶς κυανῆ. Ἀποχύνεται μετὰ προσοχῆς ἡ περισσεῖα ἀμμωνίας, ἡ δὲ πυκτώδης μάζα πλύνεται καλῶς τρις ἢ τετράκις δι' ὀλίγης ὀξόνης πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ὑπολειπομένης ἀμμωνίας. Τὸ προϊόν τοῦτο ὅπερ μετὰ τὴν δι' ὀξόνης κατεργασίαν μεταπίπτει εἰς στερεὰν μάζαν κυανοϊώδη, μεταφέρεται ἐπὶ ἡθμοῦ καὶ ξηραίνεται μετὰ προσοχῆς εἰς τὸν ἀέρα.

Ἀνάλυσις.

εὐρεθέν: χαλκὸς 9.18%, ἐλαϊκὸν ὄξυ 81.30%, ἀμμωνία 9.50%.

Ἐκ τῶν ἀριθμῶν τούτων προκύπτει ὅτι τὸ προϊόν αὐτὸ ἔχει τὴν αὐτὴν ἑκατο-

στιάϊαν σύστασιν πρὸς τὸ προηγούμενον διαφέρει ὅμως τούτου ὡς πρὸς τὸ χρῶμα καὶ λοιπὰς φυσικὰς ἐν γένει ιδιότητας. Εἶναι δυσδιάλυτος εἰς τὰ διάφορα διαλυτικὰ ὑγρά οἶον αἰθέρα, βενζόλιον, ὀξόνην κλπ., διαλύεται ἐν θερμῷ ἐντὸς ἀπολύτου οἴνοπνεύματος, ἐκ τοῦ διαυγοῦς δὲ τούτου διαλύματος ὑπὸ σύγχρονον ἀποβολὴν ἀμμωνίας καταπίπτει ἐν ψυχρῷ ὑπόστημα ἄμορφον χρώματος κυανοῦ, ἐντελῶς διαφόρου τοῦ τῆς διαλυθείσης ἐνώσεως. Πρόκειται ἐν ἄλλοις λόγοις περὶ ἐνώσεως ἰσομεροῦς πρὸς τὴν πρώτην.

Ἡ μὴ διαλυτότης τοῦ κυανοῖδου ἐναμμωνίου ἐλαϊκοῦ χαλκοῦ ἐντὸς τῶν προαναφερθέντων διαλυτικῶν ὑγρῶν, δὲν ἐπιτρέπουσι τὸν διὰ φυσικοχημικῶν μεθόδων καθορισμὸν τῆς χημικῆς συντάξεως αὐτοῦ. Ὁ μόνος ἀπομένων δυνατὸς τύπος ὄν δυνάμεθα ν' ἀποδεχθῶμεν εἶναι $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ τοῦτον δὲ κατ' ἀντιστοιχίαν πρὸς τὸν $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Ὡς ἀνωτέρω προαναφέρθη, ὁ ἐναμμώνιος ἐλαϊκὸς χαλκὸς $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ διαλύεται ἐν θερμῷ ἐντὸς ἀπολύτου οἴνοπνεύματος, μετὰ τὴν ψύξιν ὅμως ἀποβάλλεται ἐκ τοῦ διαλύματος ἄμορφος μᾶζα χρώματος κυανοῦ, ἐντελῶς διαφόρου τοῦ τῆς διαλυθείσης ἐνώσεως. Τὸ οἴνοπνευματικὸν ὑγρὸν εἶναι κεχρωσμένον κυανοῦν, μετὰ δὲ τὴν βαθμιαίαν ἀπομάκρυνσιν τῆς ἀμμωνίας ἀποτίθεται εἰσέτι κυανοῦν ὑπόστημα, παραμένει δὲ ἐν διαλύσει ἐλαϊκὸν ἀμμώνιον. Ἐκ τοῦ φαινομένου τούτου ἤχθημεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι προφανῶς πρόκειται περὶ νέου σώματος καὶ ἡ ἐπ' αὐτοῦ μελέτη ἐδικαίωσε τὰς προβλέψεις μας.

Τὸ ἴζημα τοῦτο φέρεται ἐπὶ ἡθμοῦ, πλύνεται μὲ ἀπόλυτον οἰνόπνευμα καὶ ξηραίνεται εἰς τὸν ἀέρα. Ἡ ἐνωσις αὕτη εἶναι εὐσταθεστέρα τοῦ ἐναμμωνίου ἐλαϊκοῦ χαλκοῦ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ ὡς μὴ ἀποσυντιθεμένη εὐκόλως εἰς τὸν ἀέρα. Εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὰ προαναφερθέντα διαλυτικὰ ὑγρά.

Ἀνάλυσις. Προσδιορισμὸς χαλκοῦ, ἐλαϊκοῦ ὀξέος, ἀμμωνίας.

εὐρεθέν: χαλκὸς 13.9%, ἐλαϊκὸν ὀξύ 80.5%, ἀμμωνία 2.8%.

Στοιχειακὴ ἀνάλυσις.

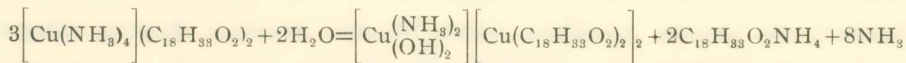
ἄνθραξ: 62.1% ὕδρογόνον 10.2% ὀξυγόνον 11.5% ἄζωτον 2.3% χαλκὸς 13.9%

Ἐκ τῶν ἀναλυτικῶν τούτων ἀποτελεσμάτων προκύπτουσι ἀριθμοὶ οἵτινες ἀντιστοιχοῦσι πρὸς:

χαλκὸς 3 — ἐλαϊκὸν ὀξύ 4 — ἀμμωνία 2 — ὕδροξύλια 2—.

Αἱ ὁμάδες $(\text{NH}_3)_2$ καὶ $(\text{OH})_2$ δύνανται νὰ θεωρηθῶσι ἠνωμένοι μεθ' ἐνὸς ἀτόμου χαλκοῦ πρὸς σχηματισμὸν ἐνὸς περιπλόκου ἰόντος θετικῶς πεφορτισμένου $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$. Ἐν τοιαύτῃ δὲ περιπτώσει τὰ ἔτερα δύο ἄτομα χαλκοῦ δὲν εἶναι δυνατόν νὰ θεωρηθῶσι ἀπλῶς ἠνωμένα μετὰ τῆς ρίζης τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος, καὶ σχηματίζοντα

τὸ οὐδέτερον ἄλας, ἀλλὰ μᾶλλον ὅτι ἀποτελοῦσι περιπλόκους ἀρνητικὰς ρίζας, αἵτινες εὐρίσκονται ἐν ἐνώσει μετὰ τοῦ ὑπάρχοντος θετικοῦ περιπλόκου ἰόντος $\left[\text{Cu} \left(\frac{\text{NH}_3}{\text{OH}} \right)_2 \right]$ καὶ ἀποτελοῦσι οὕτω περίπλοκον σύνολον. Ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ τὰ δύο ἐναπομείναντα ἄτομα χαλκοῦ ὑποτίθενται μονοδύναμα (χαλκὸ) καὶ σχηματίζοντα τὸ ἰόν $[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2]$. Ἐκ τούτων φανταζόμεθα διὰ τὴν ἔνωσιν ταύτην ἀρμόζοντα τὸν συντακτικὸν τύπον $\left[\text{Cu} \left(\frac{\text{NH}_3}{\text{OH}} \right)_2 \right] \left[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2 \right]_2$ κατ' ἀντιστοιχίαν πρὸς τὸν τῆς γνωστῆς ἐνώσεως $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{CuI}_2]$. Ἡ ἐκ τοῦ περιπλόκου $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ γένεσις τῆς ὡς ἄνω ἐνώσεως ἐρμηγνύεται ὡς ἑξῆς:



Ἐπὶ τὰς ὡς ἄνω περιπτώσεις ἔχομεν ἄλας ἔνθα εἰς τὰς χαλκούχους ομάδας εἶναι ὁ χαλκὸς δι καὶ μονοδύναμος. Ἄλλωστε τυγχάνει γνωστὸν ὅτι παρουσία ἀσθενῶν ἀνιόντων (εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην τῶν τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος) τὰ ἰόντα τοῦ διδυναμοῦ χαλκοῦ δὲν δύνανται νὰ συνυπάρξωσι καὶ τείνουσι νὰ σχηματίσωσιν ἰόντα τοῦ μονοδυναμοῦ χαλκοῦ. Ἐν τῷ οἰνοπνευματικῷ διαλύματι τοῦ ἐναμμωνίου ἐλαϊκοῦ χαλκοῦ ἔχομεν περισσεῖαν ἰόντων διδυναμοῦ χαλκοῦ, μέρος τῶν ὁποίων συμφώνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω ματαπίπτει εἰς ἰόντα μονοδυναμοῦ χαλκοῦ.

Ἐπομένως δυνάμεθα νὰ συμπεράνωμεν ὅτι ὁ ἐναμμώνιος ἐλαϊκὸς χαλκὸς $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ ἐντὸς τοῦ οἰνοπνευματικοῦ διαλύματος διὰ βαθμιαίας προσλήψεως ὕδατος ἐκ τοῦ οἰνοπνεύματος καὶ τοῦ περιβάλλοντος μεταπίπτει εἰς τὴν ἔνωσιν $\left[\text{Cu} \left(\frac{\text{NH}_3}{\text{OH}} \right)_2 \right] \left[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2 \right]_2$ ὑπὸ ἀποβολὴν ἐλαϊκοῦ ἀμμωνίου καὶ ἀμμωνίας.

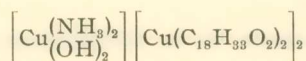
RÉSUMÉ

L'oleate de cuivre, en absorbant le gaz ammoniacque à l'état sec, se transforme en un produit d'addition de couleur bleu foncée et qui, d'après ses propriétés physiques et chimiques, répond à la composition $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Ce composé est soluble dans la plupart des dissolvants organiques, desquels se dépose après quelque temps de l'oleate de cuivre.

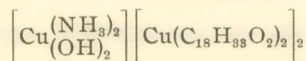
Il n'est pas de même si l'on traite l'oleate de cuivre par l'ammoniacque en solution aqueuse de 10%. Il se forme un produit visqueux qui se solidifie par un lavage soigné avec l'acetone. Ce nouveau composé a la même constitution centésimale avec le précédent, mais il diffère par ses propriétés physiques et chimiques. Il a une couleur bleu violacée et il est plus ou moins insoluble dans la plupart des dissolvants organiques. Nous attribuons à ce composé ammoniacal la formule $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ analogue à celle de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Ce dernier corps traité à chaud par l'alcool absolu perd aussitôt de

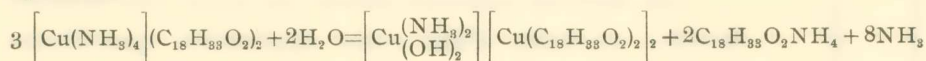
l'ammoniaque. En refroidissant le liquide alcoolique on obtient un précipité de couleur bleue, tandis qu'en dissolution reste de l'oleate d'ammonium. Ce précipité après lavage est soumis à l'analyse. Il paraît être formé d'un ion positif divalent $\left[\text{Cu} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix} \right]$ lié avec l'anion $[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2]$ comme suit:



Donc, dans la solution alcoolique le complexe ammonié $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ par absorption de l'eau du milieu ambiant se transforme en



avec élimination de l'ammoniaque et de l'oleate d'ammonium suivant l'équation:



ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Thermomicroburette pour analyses spéciales*

par **G. N. Thomis**. Ἀνεκρινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Dans une communication précédente (Praktika, 10, 1935 p. 231) sur l'acidimétrie des bases alcaloïdiques, nous nous sommes occupé de l'influence exercée par la présence d'eau sur les résultats titrimétriques, ayant prouvé qu'en milieu anhydre, le virage des indicateurs essayés devient brusque et net, permettant d'atteindre des chiffres remarquablement exacts.

Or, dans la volumétrie courante, le volume des solutions aqueuses servant d'étalons est quasi indépendant de la température, du moins entre les limites des variations normales de cette dernière, le titre des solutions citées pouvant être considéré dans la plupart des cas comme étant pratiquement invariable sous ce rapport. Il en est autrement dans le cas d'étalons alcooliques, chloroformiques, acétoniques etc., dont le titre, rigoureux seulement pour une température déterminée, subit des changements considérables en fonction de la constante de dilatation des solvants mentionnés, facteur qui ne pourrait donc pas être négligé ici, comme dans le cas des solutions aqueuses. D'autre part, quand on se sert de liqueurs alcooliques, chloroformiques etc, on doit tenir compte de la volatilité de ces liquides.

* Γ. Ν. ΘΩΜΗ.—Θερμομικροπρωχῆς δι' εἰδικὰς ἀναλύσεις.