

ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Συμβολή εἰς τὴν μελέτην τῶν συμπλόκων ἀλάτων τοῦ νικελίου*, ὑπὸ κ. *I. Δαλιέτου*. Ἀνεκoinώθη ὑπὸ κ. Ἐ. Ἐμμανουήλ.

Κυριώτερος σκοπὸς τοῦ παρόντος θέματος ἦτο ἡ μελέτη τῶν ἀμινοαλάτων τοῦ νικελίου, ἰδίᾳ δὲ ἡ προσθήκη ἐνὸς μορίου αἰθυλενοδιαμίνης εἰς τὰ ἄλατα τούτου.

Ἦδη ἀπὸ τοῦ ἔτους 1898 κατώρθωσεν ὁ A. WERNER¹ νὰ παρασκευάσῃ ἄλατα αἰθυλενοδιαμινονικελίου μετὰ τριῶν μορίων καὶ δύο μορίων αἰθυλενοδιαμίνης. Ἐκτοτε δὲν ἀναγράφονται οὐδαμῶς ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἄλατα τοῦ νικελίου μεθ' ἐνὸς μορίου αἰθυλενοδιαμίνης. Ἡ παρασκευὴ ἀκριβῶς τοῦ νέου τούτου σώματος ἐπεδιώχθη ἐν τῇ παρούσῃ μελέτῃ.

Παρασκευὴ τοῦ θεικοῦ μονοαιθυλενοδιαμινονικελίου, Ni(en)² SO₄ + 2H₂O. Ἐν διαλύματι ἐνέχοντι ἐν μόριον θεικοῦ νικελίου προσετέθη ἐν μόριον αἰθυλενοδιαμίνης, ὁπότε ἐπῆλθε μεταλλαγὴ τῆς χροιάς ἀπὸ κυανοπρασίνης εἰς βαθέως κυανῆν τοῦ μείγματος παραμείναντος διαυγοῦς. Μετὰ μικρὰν ἐξάτμισιν τοῦ βαθέως κυανοῦ διαλύματος κατέπεσον μικραὶ κρυσταλλικαὶ ἀνοικτῶς πράσιναι βελόναι. Αὗται ἀπεμακρύνθησαν διὰ διηθήσεως, τὸ δὲ διήθημα ἐξητμίσθη ἐπὶ ἀτμολούτρου μέχρι πυκνορρέουστου συστάσεως. Μετὰ τὴν ψύξιν τοῦ ὑγροῦ κατέπιπτον ἀναλόγως τῆς πυκνότητος τούτου λεπταὶ κυαναὶ βελόναι ἢ βαθέως κυανᾶ μονοκλινῆ πρίσματα. Διαλυομένης τῆς ἐνώσεως εἰς θερμὸν ἢ ψυχρὸν ὕδωρ—πρὸς ἀνακρυστάλλωσιν ταύτης—καὶ θερμαινομένου τοῦ διαλύματος ἐπὶ τινα χρόνον ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου, κατέπιπτεν ἀνοικτῶς πράσινον ἀδιάλυτον ἐν ὕδατι ἴζημα, ὅμοιον πρὸς τὸ κατὰ τὴν παρασκευὴν τῆς ἐνώσεως καταπίπτον κρυσταλλικὸν ἴζημα.

Μετὰ νέαν διήθησιν τοῦ προκύψαντος ὑπολείμματος καὶ περαιτέρω ἐξάτμισιν τοῦ διηθήματος δὲν ἐπῆρχετο πλέον νέα ἀποβολὴ τοῦ λευκοπρασινίζοντος τούτου σώματος. Ἐπίσης κατὰ τὴν συμπύκνωσιν τοῦ ἀλμολοίπου δὲν παρετηρήθη νέα διάσπασις.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ θεικοῦ ὀξέος ἐν τῇ νέᾳ ταύτῃ ἐνώσει ἐγένετο διὰ καθιζήσεως μετὰ χλωριούχου βαρῦου.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ νικελίου ἐγένετο δι' ἐξατμίσεως τῆς ἐνώσεως μετὰ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος, ἡπίας πυρώσεως πρὸς ἐκδίωξιν τῆς περισεείας τοῦ θεικοῦ ὀξέος καὶ ζυγίσεως τοῦ θεικοῦ νικελίου.

Αἱ ἀναλύσεις τοῦ ληφθέντος σώματος ἀπέδωκαν τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα.

* JULIUS DALIÉTOC.—Beiträge zur Kenntnis der Komplexsalze des Nickels.

¹ Zeitschr. f. anorg. Chemie, 21, 234.

² (en)=αἰθυλενοδιαμίνη.

| | | | |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 0,3719 γρμ. ουσίας παρέσχον | 0,3392 γρμ. BaSO ₄ ήτοι | 0,1402 γρμ. SO ₄ | 37,69 ⁰ / ₀ |
| 0,3419 » » » | 0,3135 » » » | 0,1289 » » | 37,72 ⁰ / ₀ |
| 0,1220 » » » | 0,0751 » NiSO ₄ » | 0,02847 » Ni | 23,34 ⁰ / ₀ |
| 0,1782 » » » | 0,1120 » » » | 0,0427 » » | 23,65 ⁰ / ₀ |

Διά τὸν τύπον [Ni(en)]SO₄+2H₂O

| | |
|---|--|
| Υπολογισθεῖσα ποσότης | Εύρεθεῖσα ποσότης |
| Ni: 23,5 ⁰ / ₀ | 23,49 ⁰ / ₀ |
| SO ₄ : 38,25 ⁰ / ₀ | 37,70 ⁰ / ₀ (μέσος ὄρος) |

Μέρος τῆς οὐσίας διελύθη εἰς ὀλίγον ὕδωρ καὶ εἰς τὸ βαθὺ κυανοῦν διάλυμα προσετέθη αἰθυλική ἀλκοόλη. Τὸ θεικὸν αἰθυλενοδιαμινονικελίου κατέπιπτε σχεδὸν ποσοτικῶς ὑπὸ μορφήν κυανοτέφρου ἰζήματος, ὅπερ ἐξετασθὲν μικροσκοπικῶς κατεδείκνυεν ἀσθενῶς κιτρινιζούσας βελόνας καὶ κρυσταλλικὰ κυλινδρικὰ συσσωματώματα. Αἱ βελόναι παρουσίαζον ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον τομήν τριγωνικήν.

Ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τοῦ σώματος τούτου ἀπέδειξεν ὅτι πρόκειται καὶ πάλιν περὶ τοῦ Ni(en)SO₄ + 2H₂O καὶ οὐχὶ προϊόντος τινὸς προσθήκης (Additionsprodukt) μετὰ τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης.

Ἐκτὸς τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης ἐξ ὕδατικοῦ διαλύματος τοῦ (Ni(en)SO₄ + 2H₂O) καθιζάνει ἡ μεθυλική ἀλκοόλη ἀνοικτῶς κυανοῦν ἰζήμα.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἀναλύσεων ἐβεβαίωσαν ὅτι καὶ ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ δὲν πρόκειται περὶ προϊόντος προσθήκης, ἀλλὰ περὶ τοῦ καθαρῶ [Ni(en)]SO₄ + 2H₂O. Πρὸς περαιτέρω πιστοποίησιν τοῦ τύπου προσδιωρίσθη τὸ κρυσταλλικὸν ὕδωρ διὰ θερμάνσεως εἰς 120°. Ἡ ἔνωσις [Ni(en)]SO₄ + 2H₂O μεταπίπτει τότε ποσοτικῶς εἰς [Ni(en)]SO₄. Ἡ ἀπώλεια αὕτη τοῦ ὕδατος γίνεται ἄλλωστε καταφανῆς καὶ ἐκ τῆς μεταλλαγῆς τῆς χροιάς τῶν κρυστάλλων.

Ἡ ζύγισις ἀπέδωκε τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα.

| | | |
|----------------------------|-------------------|--|
| 0,4244 γρ. οὐσίας παρέσχον | 0,0614 γρ. ὕδατος | 14,46 ⁰ / ₀ H ₂ O |
| 0,3162 » » » | 0,0445 » » | 14,07 ⁰ / ₀ » |

Διά τὸν τύπον [Ni(en)]SO₄+2H₂O.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Υπολογισθὲν ποσὸν | Εύρεθὲν ποσὸν |
| ὕδωρ 14,34 ⁰ / ₀ | 14,26 ⁰ / ₀ |

Ἡ ἀφυδρανθεῖσα οὐσία εἶναι ὑγροσκοπική. Μετὰ μικρὰν ἄφεσιν ἐν τῷ ἀέρι λαμβάνει πάλιν τὴν κυανότεφρον χροιάν.

Τὸ κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ θειικοῦ μονοαιθυλενοδιαμινονικελίου καὶ κατὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν τούτου ὡς παραπροϊὸν προκύπτει ἀνοικτῶς πράσινον ἰζήμα ἢ το ἀδιάλυτον ἐν ὕδατι. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως τούτου δὲν συνεφώνουν μετὰ τῶν, ἐξ οὗ συμπεραίνεται ὅτι ἐπρόκειτο περὶ μείγματος βασικῶν ἀλάτων,

Ἐὰν κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ θειικοῦ μονοαιθυλενοδιαμινονικελίου ἀντὶ ἐνὸς μορίου αἰθυλενοδιαμίνης προστεθῆ ἐπὶ πλέον στάγδην μικρὰ περίσσεια, τότε καταπίπτει ἰώδες Ἴζημα, ὅπερ μικροσκοπικῶς ἐξεταζόμενον καταδεικνύει κρυσταλλικὰς βελόνας ἰώδους χροιάς εἰς τὰς παρειάς καὶ πρασίνης εἰς τὸ μέσον. Σκεφθέντες ὅτι πρόκειται περὶ τοῦ θειικοῦ διαιθυλενοδιαμινονικελίου, τοῦ ὁποῖου ἡ παρουσία οὐδαμοῦ ἀναγράφεται ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ, προέβημεν εἰς τὴν συστηματικὴν παρασκευὴν τοῦ νέου τούτου σώματος.

Εἰς ἓν μῦριον θειικοῦ νικελίου προσετέθησαν στάγδην δύο μῦρια αἰθυλενοδιαμίνης, ὁπότε ἐσχηματίσθη διάλυμα βαθέως κυανῆς χροιάς. Δι' ἐξατμίσεως μέρους τούτου ἐλήφθη κατ' ἀρχὰς τὸ λευκοπρασινίζον μείγμα ἐκ βασικῶν ἀλάτων καὶ μετὰ διήθησιν τούτων καὶ νέαν ἐξάτμισιν τὰ βαθέως κυανᾶ μονοκλινῆ πρίσματα.

Ἐπίσης εἰς ἕτερον μέρος τοῦ ἀρχικοῦ μείγματος προσετέθη ἀλκοόλη ἐν περισείᾳ, ὁπότε κατέπεσεν ἡ κυανότεφος μονο(en) ἔνωσις.

Τέλος εἰς τὸ ὑπολειφθὲν μέρος τοῦ μείγματος προσετέθη καὶ τρίτον μῦριον αἰθυλενοδιαμίνης, ὁπότε κατέπεσε τὸ γνωστὸν ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ¹ ἰώδες Ἴζημα, ἐκ θειικοῦ τριαιθυλενοδιαμινονικελίου $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ ὅπερ διηθηθὲν ἐξητάσθη ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον, παρουσίασε δὲ μεταξοειδεῖς στιλπνὰς βελόνας. Εἰς τὸ διήθημα προσετέθη ἀλκοόλη, ὁπότε κατέπεσε νέα ποσότης τοῦ αὐτοῦ Ἴζήματος. Ἀμφότερα ἐξηράνθησαν ὑπεράνω θειικοῦ ὀξέος, ὁπότε ἡ χροιά αὐτῶν ἐγένετο ἀνοικτῶς ἰώδης.

Τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως εἶναι τὰ ἑξῆς:

| | | | | | | | | | | | | |
|--------|---------------------|--------|---------------------|------|--------|-------------------|---------|--------|---|----|---------|--------|
| 0,34 | γρ. οὐσίας παρέσχον | 0,2395 | γρ. BaSO_4 | ἤτοι | 0,0984 | γρ. SO_4 | | 28,91% | | | | |
| 0,418 | » | » | » | » | 0,1179 | » | » | 28,80% | | | | |
| 0,122 | » | » | » | » | 0,056 | » NiSO_4 | » | 0,2134 | » | Ni | | 17,49% |
| 0,1708 | » | » | » | » | 0,0781 | » | » | 0,2971 | » | » | | 17,38% |

Διὰ τὸν τύπον $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$

| | |
|------------------------|---------|
| Ὑπολογισθὲν | Εὑρεθὲν |
| Ni: 17,56% | 17,43% |
| SO_4 : 28,65% | 28,9% |

Κατ' ἀνάλογον τρόπον παρεσκευάσθη τὸ βρωμιούχον μονοαιθυλενοδιαμινονικέλιον $[\text{Ni}(\text{en})]\text{Br}_2$, τὸ χλωριούχον μονοαιθυλενοδιαμινονικέλιον $[\text{Ni}(\text{en})]\text{Cl}_2$ ὡς καὶ τὸ νιτρικὸν μονοαιθυλενοδιαμινονικέλιον $[\text{Ni}(\text{en})](\text{NO}_3)_2$.

Κατωτέρω ἀναφέρμεν τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως μιᾶς τῶν ἐνώσεων τούτων.

| | | | | | | | | | | | |
|--------|---|----------|--------|---------------------|------|---------------|--------|---------|---|-------|--------|
| 0,1599 | γρ. $[\text{Ni}(\text{en})]\text{Br}_2$ | παρέσχον | 0,0842 | γρ. NiSO_4 | ἤτοι | 0,0328 | γρ. Ni | 21,39% | | | |
| 0,1000 | » | » | » | 0,056 | » | » | 0,0213 | » | » | 21,3% | |
| 0,1000 | » | » | » | 0,1355 | » | AgBr | » | 0,05766 | » | Br | 57,68% |
| 0,1555 | » | » | » | 0,2110 | » | » | » | 0,0898 | » | » | 57,75% |

¹ Z. f. anorg. Ch., 21, 210.

| | | |
|-------------|--|---------|
| | Συμφώνως τῷ τύπῳ [Ni(en)]Br ₂ | |
| Υπολογισθὲν | | Εὑρεθὲν |
| Br: 57,35 % | | 57,7 % |
| Ni: 21,15 % | | 21,35 % |

Προσπάθεια πρὸς παρασκευὴν τοῦ ἰωδιούχου μονοαιθυλενοδιαμινονικελίου.—Ἐν μόριον ἰωδιούχου νικελίου διελύθη εἰς ὕδωρ καὶ εἰς τὸ διάλυμα, ὅπερ εἶχε χρῶμα καστανοκίτρινον, προσετέθη στάγδην ἢ εἰς ἓν μόριον ἀντιστοιχοῦσα ποσότης αἰθυλενοδιαμίνης. Οὐδὲν ἕζημα κατέπεσεν οὔτε μεταλλαγὴ τῆς χροιάς ἐπῆλθε, διὸ προσετέθη καὶ δεύτερον μόριον αἰθυλενοδιαμίνης, ὁπότε κατέπεσε καστανέρυθρον ἕζημα, ὅπερ διηθήθη καὶ ἐξεπλύθη. Τὸ ἕζημα τοῦτο ταχέως μετέβαλε χρῶμα μεταπεσὸν εἰς τεφρομέλαν. Ἐγένετο προσπάθεια ὅπως διαλυθῆ εἰς ζέον ὕδωρ. Πράγματι διελύετο ἓν μῆρει καταλείπον τεφρόχρουν ὑπόλειμμα. Μετὰ τὴν διήθησιν ἀφέθη τὸ διήθημα ὅπερ εἶχε χρῶμα πράσινον, πρὸς κρυστάλλωσιν. Κατὰ τὴν ἄφεισιν κατέπεσαν μελανόφαια στιλπνὰ κρυστάλλα, ἅτινα διελύοντο, ὡς καὶ τὸ διὰ καθιζήσεως προκῦψαν σῶμα, εἰς θερμὸν ὕδωρ. Κατελείπετο καὶ πάλιν τεφρόχρουν ὑπόλειμμα, ἔνθ' τὸ διάλυμα ἦτο πράσινον.

Αἱ ἀναλύσεις τοῦ μελανοφαίου τούτου ἰωδιούχου ἄλατος δὲν ἀπέδωκαν συμφωνοῦντα μεταξὺ των ἀποτελέσματα. Ἐπρόκειτο κατὰ πᾶσαν πιθανότητα περὶ ἀκαθάρτου ὑπεριωδιούχου ἐνώσεως.

Ἐξ ἄλλου διὰ τῆς ἀντιδράσεως τοῦ κυανοῦ τοῦ Βερολίνου δὲν ἠδυνήθημεν νὰ ἀνιχνεύσωμεν ἄζωτον, ἐξ οὗ συμπεραίνεται, ὅτι ἢ προκῦψασα ἕνωσις δὲν εἶχε δεσμεύσει αἰθυλενοδιαμίνην.

Τὸ ἀρχικὸν διήθημα, ὅπερ προέκυψε κατὰ τὴν διήθησιν τοῦ διὰ προσθήκης 2 μορίων αἰθυλενοδιαμίνης καστανέρυθρου ἕζήματος εἶχε χρῶμα πράσινον. Ἐχωρίσθη εἰς 2 μέρη καὶ εἰς μὲν τὸ ἓν προσετέθη ἄλκοόλη, ὁπότε οὐδὲν ἕζημα ἐσχηματίσθη, εἰς δὲ τὸ ἕτερον προσετέθη καὶ τρίτον μόριον αἰθυλενοδιαμίνης, ὁπότε τὸ μὲν ὑγρὸν παρέμεινε διαυγὲς τὸ πράσινον ὅμως χρῶμα αὐτοῦ μετέπεσεν εἰς ἰῶδες. Μετὰ μακρὰν ἄφεισιν οὐδεμία κρυστάλλωσις εἶχεν ἐπέλθει, διὸ καὶ ἀνεμίχθη μετ' αἰθυλικῆς ἄλκοόλης, ἀλλὰ καὶ πάλιν οὐδεμία καθιζήσις παρατηρήθη. Τέλος ἐξητιμίσθη τὸ ὅλον μείγμα μέχρι συμπυκνώσεως, ὁπότε κατέπεσε κρυσταλλικὸν ἰῶδες ἕζημα, πλακώδους μορφῆς μονοκλινοῦς συμμετρίας. Κατασθεστικὴ γωνία περὶ τὰς 30°.

Ἐκ τῶν ἀναλύσεων προέκυψεν ὅτι πρόκειται περὶ τοῦ ἰωδιούχου τριαιθυλενοδιαμινονικελίου [Ni(en)₃]J₂, ὅπερ καὶ ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναγράφεται ὡς ἀπαρτιζόμενον ἐξ ἰωδιερύθρων πλουσίων εἰς ἐπίπεδα πρισματικῶν ἕως πλακωδῶν κρυστάλλων.

Περαιτέρω ἐγένετο προσπάθεια πρὸς ἐξεύρεσιν δευτέρας μεθόδου διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ἰωδιούχου μονοαιθυλενοδιαμινονικελίου.

Ὡς πρώτη ὕλη πρὸς τοῦτο ἐξελέγη τὸ θεικὸν αιθυλενοδιαμινονικέλιον, οὕτως ἡ παρασκευὴ ἀνεγράφη ἄνωτέρω.

Εἰς διάλυμα θεικοῦ αιθυλενοδιαμινονικελίου προσετέθη ἡ ἀναλογοῦσα ποσότης ἰωδιούχου βαρύου, ὁπότε κατέπεσε λευκὸν ἴζημα ἐκ θεικοῦ βαρύου, μετὰ τὴν διήθησιν τοῦ ὁποίου ἀφέθη τὸ διάλυμα πρὸς κρυστάλλωσιν.

Ἐν τούτοις μετ' ἐλαφρὰν συμπύκνωσιν κατέπιπτε καὶ πάλιν ἡ ὑπεριωδιούχος ἔνωσις ὑπὸ μορφὴν μελανοφαίου ἴζηματος.

Προστιθεμένου ὁμοῦ ἐν τῷ προκύψαντι διαλύματι τῆς ἰωδιούχου ἐνώσεως, πρὸ τῆς ἐξατμίσεως, διαλύματος ὑδραργυριωδιούχου καλίου, καταπίπτει ἀσθενῶς ρόδιον ἴζημα.

Ἡ ἔνωσις αὕτη διελύετο ὀλίγον ἐν ζέοντι ὕδατι, ὁπότε μετὰ τὴν ψύξιν κατέπιπτεν ὑπὸ μορφὴν λεπτῶν ροδίνων στιλπνῶν φυλλιδίων.

Διὰ τῆς ἀντιδράσεως τοῦ κυανοῦ τοῦ Βερολίνου ἦτο δυνατὴ ἡ ἀνίχνευσις ἀζώτου.

Ἡ ἀνάλυσις τῆς οὐσίας ταύτης ἀπέδωκε τὰ κατωτέρω ἀναγραφόμενα ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα.

Ὁρισμένη ποσότης τῆς οὐσίας διελύθη ἐν καπνίζοντι νιτρικῷ ὀξεῖ καὶ τὸ ὄλον ἐτέθη ἐντὸς ψυκτικοῦ μείγματος. Κατόπιν προσετέθη ὀλίγον κατ' ὀλίγον ὕδωρ καὶ τοῦτο ἵνα διαλυθῇ τὸ σχηματισθὲν J_2O_5 . Τοῦ μείγματος παραμένοντος πάντοτε ἐντὸς τοῦ ψυκτικοῦ μείγματος, ἐγένετο προσθήκη νιτρικοῦ ἀργύρου. Κατέπεσεν ἀμέσως ἰωδιούχος ἄργυρος, ὅστις μετὰ τὴν διήθησιν, ἔκπλυσιν καὶ ξήρανσιν ἐζυγίσθη ἀμέσως.

Ἐκ τοῦ διηθήματος ἀπομακρύνεται ἡ περίσσεια τοῦ ἀργύρου δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξεῖος καὶ μετὰ νέαν διήθησιν καθιζάνεται ὁ Hg δι' ὑδροθείου. Ὁ HgS μετ' ἔκπλυσιν καὶ ξήρανσιν εἰς 105° ἐζυγίσθη.

Εἰς τὸ διήθημα τοῦ HgS ἐγένετο ὁ προσδιορισμὸς τοῦ νικελίου. Πρὸς τοῦτο μετὰ ἐκδίωξιν τοῦ ὑδροθείου προσετέθη ἀμμωνία καὶ θειοῦχος ἀμμώνιον. Μετὰ τὴν διήθησιν καὶ ἔκπλυσιν δι' ἀραιὸν θειοῦχον ἀμμωνίου διελύθη τὸ ἀπομείναν μέλαν ἴζημα ἐκ θειοῦχου νικελίου εἰς ὑδροχλωρικὸν ὀξὺ (1,12) καὶ καθιζήθη διὰ KOH ὡς πράσινον ὑδροξειδίου νικελίου $Ni(OH)_2$, ὅπερ ἐξηράνθη ἐπυρώθη καὶ ἐζυγίσθη ὡς ὀξειδίου νικελίου.

Τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα ἀναγράφονται κατωτέρω.

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------|-----|--------|----------|--------|-----|-----|------|---------|-----|----|-----|-----|--------|----|
| 0,3 | γρ. | οὐσίας | παρέσχον | 0,3105 | γρ. | AgJ | ἦτοι | 0,1678 | γρ. | J | ... | ... | 55,93% | J |
| 0,3 | > | > | > | 0,0708 | > | HgS | > | 0,06003 | > | Hg | ... | ... | 20,01% | Hg |
| 0,22 | > | > | > | 0,0145 | > | NiO | > | 0,01139 | > | Ni | ... | ... | 5,18% | Ni |

Παρασκευὴ τοῦ θεικοῦ μονοπυριδινονικελίου $[Ni py]SO_4$. — Ὁρισμένη ποσότης κρυσταλλικοῦ θεικοῦ νικελίου ἐθερμάνθη ἐπὶ πολλὰς ὥρας εἰς θερμοκρα-

σίαν 145° μεθ' ὃ προσετέθη εἰς τὸ ξηρὸν ἄλας μεγάλη περίσσεια πυριδίνης καὶ τὸ ὄλον ἐδράσθη.

Ἡ κυανοπράσινος μᾶζα διηθήθη καὶ ἐξεπλύθη δι' ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος μεθ' ὃ ἐξηράνθη ἐν ξηραντήρι. Ἀνεκρυσταλλώθη δις ἐκ πυριδίνης ὁπότε ἐλήφθησαν ἀνοικτῶς κυαναῖ βελόναι ἐκ θειικοῦ τετραπυριδινονικελίου $[\text{NiPy}_4]\text{SO}_4$.

0,5 γρ. θειικοῦ τετραπυριδινονικελίου ἐθερμάνθησαν μέχρι σταθεροῦ βάρους ἐν ἀεροθερμαντήρι εἰς θερμοκρασίαν $115-120^{\circ}$. Ἐπῆλθε μεταλλαγὴ τῆς χροιάς, τῆς οὐσίας λαβούσης ἀνοικτὸν κίτρινον χρῶμα, συγχρόνως δὲ ἐπῆλθεν ἀπώλεια 0,2524 γρ. πυριδίνης. Ὑπολογιζομένης τῆς ἀπωλείας τῶν τριῶν μορίων πυριδίνης ἐκ θειικοῦ τετραπυριδινονικελίου εὐρίσκομεν τοιαύτην 0,2516 γρ. πυριδίνης.

Συμπεράσματα.—Ὡς ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς παρούσης μελέτης ἐμφαίνεται παρεσκευάσθησαν νέα τινὰ σύμπλοκα σώματα τῶν διαφόρων ἀλάτων τοῦ νικελίου μετὰ τῆς αἰθυλενοδιαμίνης, ἰδίᾳ δὲ τὰ σώματα ἐκεῖνα ἅτινα ἐνέχουσιν ἐν μόριον αἰθυλενοδιαμίνης ἀνὰ ἕκαστον μόριον ἄλατος τοῦ νικελίου.

Τοιαῦται μονοαιθυλενοδιαμινοένωσεις τοῦ νικελίου παρασκευάζονται τὸ πρῶτον, ὡς τοῦλάχιστον ἠδυνήθημεν νὰ πιστοποιήσωμεν ἐκ τῆς βιβλιογραφίας, ἣν εἶχομεν ὑπ' ὄψιν. Ἐκ πασῶν τῶν παρασκευασθειῶν ἐνώσεων ἰδιαιτέραν δυσκολίαν παρουσίασεν ἡ ἰωδιοῦχος μονοαιθυλενοδιαμινοένωσις τοῦ νικελίου, καθ' ὅσον κατὰ τὴν προσπάθειαν πρὸς παρασκευὴν ταύτης ἐσχηματίζετο ὑπεριωδιοῦχος τις ἔνωσις, ἥς ἢ ἀπομόνωσις ἦτο δυσχερής. Τοῦναντίον διὰ προσθήκης ὑδραργυριωδίουχου καλίου πρὸ τῆς ἀπομόνωσεως τοῦ μονοαιθυλενοδιαμινονικελίου κατέπιπτεν ὠραῖον κρυσταλλικὸν ρόδιον ἔζημα ἔτι μᾶλλον συμπλόκου μορφῆς, καθ' ὅσον ἐνεῖχε καὶ ὑδράργυρον.

Πλὴν τῶν δι' αἰθυλενοδιαμίνης ἐνώσεων παρεσκευάσθη καὶ ἑτέρα τοιαύτη διὰ πυριδίνης, ληφθείσης φροντίδος, ὅπως καὶ ἐνταῦθα προκύψῃ μονοπυριδινένωσις, καθ' ἣν δηλαδὴ ἀνὰ ἕκαστον μόριον τοῦ ἄλατος τοῦ νικελίου ἀντεστοίχει καὶ πάλιν ἐν μόριον πυριδίνης.

ZUSAMMENFASSUNG

Hauptaufgabe dieser Arbeit war es Aethylendiaminnickelsalze herzustellen und zwar 1 Mol. Aethylendiamin an verschiedenen Nickelsalzen zu addieren.

Schon im Jahre 1898 gelang es A. Werner¹ Aethylendiaminnickelsalze mit 3 Mol. und 2 Mol. Aethylendiamin anzuführen. Seitdem sind in der Literatur nirgends Nickelsalze mit 1 Mol. Aethylendiamin zu finden. Die Herstellung solcher Verbindungen wurde bei vorliegender Arbeit versucht.

Vorerst wurde das Monoaethylendiaminnickelsulfat $[\text{Ni}(\text{en})]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

¹ Zeitschr. f. anorg. Ch. 21, 234.

hergestellt, indem man zu einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Nickelsulfat, 1 Mol. Aethylendiamin setzte. Es trat Farbenwechsel von blaugrün nach dunkelblau ein. Dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur möglichst grossen Konzentration, so kristallisieren beim Erkalten feine blaue Nadeln oder dunkelblaue monokline Prismen. Die Analysen des gereinigten Körpers zeigten, dass wir es mit dem $[\text{Ni}(\text{en})\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}]$ zu tun hatten. Nach ähnlicher Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt: Monoaethylendiaminnickel-bromid, -chlorid und -nitrat. Weiter wurden Versuche angestellt zur Herstellung des Monoaethylendiaminnickeljodids die aber zu keinem befriedigenden Resultate führten. Dagegen wurde ein neues Quecksilber-Nickelsalz hergestellt durch Zugabe von einer Quecksilberjodidjodkaliumlösung zu einer solchen von Monoaethylendiaminnickelsulfat. Es fällt dabei ein weiss-violetter Niederschlag.

Endlich wurde das Monopyridinnickelsulfat hergestellt, das ein blassgelbes Pulver darstellt.

ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Περί τοῦ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν ἐν τῷ πυρηνελαίῳ ρητινικῶν ὀξέων καὶ τοῦ ὀλικοῦ ποσοῦ τῆς ρητίνης,* ὑπὸ κ.κ. Χρ. Γ. Κατράκη καὶ Ι. Γ. Μεγαλοικονόμου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τῶν ρητινικῶν ὀξέων καὶ τῆς ὀλικῆς ρητίνης τῆς ὑπαρχούσης εἰς πυρηνέλαια γίνεται διὰ διαχωρισμοῦ αὐτῶν ἀπὸ τῶν λιπαρῶν ὀξέων. Πρὸς τοῦτο διασπᾶται τὸ πυρηνέλαιον πρὸς λιπαρὰ ὀξέα, ζυγίζεται ποσότης 2·5 γρ. ἐξ αὐτῶν, διαλύεται εἰς ἀπόλυτον οἶνόπνευμα καὶ διαδιβάσσεται ἀέριον ὑδροχλωρικὸν ὄξύ. Τὰ λιπαρὰ ὀξέα, μετατρέπονται εἰς τοὺς αἰθυλεστέρας των, ἐν ᾧ τὰ ρητινικὰ ὀξέα ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας δὲν μεταβάλλονται. Ἡ ἀπλουστέρα μέθοδος ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν ρητινικῶν ὀξέων εἶναι ἡ τῶν Wolff καὶ Scholze¹. Ἡ ἐστεροποίησης κατ' αὐτὴν γίνεται διὰ μίγματος ἀποτελουμένου ἐξ ἑνὸς μέρους ὄγκου πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος καὶ 4 μερῶν ὄγκου μεθυλικοῦ πνεύματος. Πρὸς τοῦτο ποσότης τις ζυγισθεῖσα περὶ τὰ 2·5 γρ. λιπαρῶν ὀξέων τοῦ πυρηνελαίου, τῶν λαμβανομένων διὰ σαπωνοποιήσεως καὶ διασπάσεως τοῦ σάπωνος δι' ὀξέος, ζέεται ὑπὸ κάθετον ψυκτῆρα ἐπὶ 2 λεπτὰ μετὰ 5-10 κ.έ. ἐκ τοῦ ἄνω μίγματος ἐστεροποιήσεως. Μετὰ τὴν ψύξιν προστίθεται πενταπλάσιος ἕως δεκαπλάσιος ὄγκος διαλύματος χλωριούχου

* CH. G. KATRAKIS und JOH. G. MEGALOIKONOMOS.— Über die quantitative Bestimmung der Harzsäuren in Olivenkernöl. — Ἀνακοίνωσις ἐκ τοῦ Κεντρικοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου Ὑπουργείου Ἑσωτερικῶν.

¹ Chem. Ztg., 38, 369, 382, 430, 1914.