

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. Ἑμμ. Ἑμμανουήλ.

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 ὀξύ. 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 ἐστεροποίησις 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.

νατρίου 10 % και εἶτα ἀναταράσσεται μετ' αἰθέρος ἐν διαχωριστικῇ χοάνῃ. Συλλέγεται ἡ αἰθερική στιβάς, ἐπαναλαμβάνεται ἡ κατεργασία αὕτη μετ' αἰθέρος δις ἢ τρίς καὶ ἐνοῦνται τὰ αἰθεροῦχα διαλύματα, ἅτινα πρὸς τελείαν ἀπομάκρυνσιν τοῦ θεικοῦ ὀξέος ἀναταράσσονται ἐπανειλημμένως μετὰ τοῦ διαλύματος τοῦ χλωριούχου νατρίου. Μετὰ τὴν ἐκπλυσιν προστίθεται οἰνόπνευμα καὶ ὀγκομετρεῖται διὰ N/2 οἰνοπνευματικοῦ καυστικοῦ καλίου. Ἐὰν α εἶναι τὰ καταναλωθέντα κ. ἐ. καὶ β ἡ ζυγισθεῖσα ποσότης, 160 δὲ ὁ κατὰ μέσον ὄρον ἀριθμὸς ἐξουδετερώσεως τῶν ρητινικῶν ὀξέων καὶ 1,5 % τὸ ποσὸν τῶν μὴ ἐστεροποιηθέντων λιπαρῶν ὀξέων τὸ ποσὸν τῆς ρητίνης δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου

$$X = \frac{17,76 \alpha}{\beta} - 1,5$$

Ὁ ἄνω ἐκτιθέμενος τρόπος τοῦ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ρητίνης δὲν δίδει ἀκριβῆ ἀποτελέσματα διὰ μικρὰ ποσὰ ρητίνης.

Ὁ ποσοτικός προσδιορισμὸς τῶν ἐν τῇ πυρηνελαίῳ ρητινικῶν ὀξέων καὶ τοῦ ποσοῦ τῆς ὀλικῆς ρητίνης δύναται νὰ γίνῃ διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀριθμοῦ διαθλασιμέτρου. Βάσις τῆς μεθόδου εἶναι ἡ ἐξῆς. Προσδιορίζεται ὁ ἀριθμὸς διαθλασιμέτρου τοῦ μετὰ τὴν διάσπασιν δι' ὀξέος, τοῦ σχηματισθέντος διὰ σαπωνοποιήσεως τοῦ πυρηνελαίου σάπωνος, μίγματος λιπαρῶν καὶ ρητινικῶν ὀξέων Δ_ο. Εἶτα ἐξουδετεροῦνται τὰ ἐλεύθερα λιπαρὰ καὶ ρητινικά ὀξέα καὶ προσδιορίζεται ὁ ἀριθμὸς διαθλασιμέτρου τῶν λιπαρῶν ὀξέων τῶν ἐκ τῆς διασπάσεως τοῦ σάπωνος, τοῦ λαμβανομένου διὰ σαπωνοποιήσεως τοῦ οὐδετέρου πυρηνελαίου Δ_λ. Ἡ διαφορὰ¹ Δ_ο — Δ_λ θὰ εἶναι ὁ ἀριθμὸς διαθλασιμέτρου τῶν ἐλευθέρων ρητινικῶν ὀξέων καὶ θὰ εἶναι τόσον μεγαλύτερος, ὅσον ἡ περιεκτικότης εἰς ρητίνας εἶναι μεγαλύτερα. Δοθέντος δὲ ὅτι, ἡ αὐξήσις αὕτη τοῦ ἀριθμοῦ διαθλασιμέτρου τῶν λιπαρῶν ὀξέων διὰ τὰ μικρὰ ποσὰ ρητίνης τὰ ὑπάρχοντα ἐν τῇ πυρηνελαίῳ εἶναι, ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀνάλογος, κατὰ μέσον δὲ ὄρον 1,1 διὰ 1 % ρητίνην, δυνάμεθα ἐκ τῆς διαφορᾶς ταύτης νὰ ὑπολογίσωμεν τὸ ἐπὶ τοῖς % ποσὸν ρητινικῶν ὀξέων ἐκ τοῦ τύπου

$$\frac{\Delta_o - \Delta_l}{1,1} \quad (1)$$

τὸ δὲ ὀλικὸν ποσὸν τῆς ρητίνης, ἂν παραδεχθῶμεν κατὰ μέσον ὄρον ἀσαπωνοποίητα τῶν ρητινῶν 1,07, ἐκ τοῦ τύπου

$$\frac{\Delta_o - \Delta_l}{1,1} 1,07 \quad (2)$$

Πρὸς τοῦτο ἐργαζόμεθα ὡς ἐξῆς: Τὸ πρὸς ἐξέτασιν πυρηνέλαιον ἐξουδετεροῦται

¹ Ὡς ἐπιστοποιήθη ὁ ἀριθμὸς διαθλασιμέτρου τῶν ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων εἶνε ὁ αὐτὸς μὲ τὸν ἀριθμὸν διαθλασιμέτρου τῶν λιπαρῶν ὀξέων τῶν λαμβανομένων ἐκ τῶν οὐδετέρων γλυκεριδίων, ὥστε ἡ διαφορὰ Δ_ο—Δ_λ ἐφαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς ποσότητος τῶν ρητινικῶν ὀξέων.

δι' ἀραιού διαλύματος καυστικού νατρίου 10-15 Baumé εις θερμοκρασίαν μεταξύ 45-60°. Οὕτω τὰ υπάρχοντα ἐλεύθερα λιπαρὰ καὶ ρητινικὰ ὀξέα μετατρέπονται εἰς τὰ διὰ νατρίου ἅλατα αὐτῶν. Τὸ ἀπομένον οὐδέτερον ἔλαιον μετὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τοῦ σάπωνος, σαπωνοποιούμεν καὶ δι' ἀραιού θειικοῦ ὀξέος διασπῶμεν τὸν σχηματισθέντα σάπωνα πρὸς λιπαρὰ ὀξέα, ἀπομακρύνομεν τὸ θειικὸν ὀξύ δι' ἐκπλύσεως μετὰ διαλύματος χλωριούχου νατρίου ἐν θερμῷ, ξηραίνομεν τὰ λιπαρὰ ὀξέα εἰς 70° καὶ προσδιορίζομεν τὸν ἀριθμὸν διαθλασιμέτρου αὐτῶν εἰς 40° Δ_λ.

Ποσότης τις πυρηνελαίου σαπωνοποιεῖται διὰ καυστικοῦ νάτρου, διασπᾶται δι' ὀξέος καὶ προσδιορίζεται ὁ ἀριθμὸς διαθλασιμέτρου τοῦ μίγματος λιπαρῶν καὶ ρητινικῶν ὀξέων Δ_ο. Ἡ διαφορὰ Δ_ο—Δ_λ ὀφείλεται εἰς τὴν παρουσίαν τῶν ρητινικῶν ὀξέων ἐν τῷ ἐλαίῳ, ἡ περιεκτικότης τῶν ὁποίων προσδιορίζεται ἐκ τοῦ τύπου 1, τῆς δὲ ρητίνης ἐκ τοῦ τύπου 2.

Ἀναφέροντες κατωτέρω ἀποτελέσματα ἀναλύσεων προσδιορισμοῦ ρητινικῶν ὀξέων γενομένων κατὰ τὴν μέθοδον ἐστεροποιήσεως καὶ κατὰ τὴν ἄνω μέθοδον πρὸς σύγκρισιν.

Μέθοδος ἐστεροποιήσεως		Δι' ἀρ. διαθλασιμέτρου
Ποσὸν ρητίνης	2,3	2,4
	4,9	4,7
	3,3	3,4

ZUSAMMENFASSUNG

Zur quantitativen Bestimmung der Harzsäuren in Fetten und Ölen trennt man quantitativ diese von den Fettsäuren und zwar am einfachsten nach der Methode von Wolff (Wolff und Scholze. *Chem. Zeitung*, 38. 369.382.430.1914).

2 bis 5 gr. Fettsäure werden in 10 bis 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5 bis 10 ccm einer Mischung von 1 Rtl. Schwefelsäure und 4 Rtl. Methylalkohol 2 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Nach Zusatz der 5 bis 10 fachen Menge 10 % Kochsalzlösung wird mit Äther ausgeschüttelt, die wässrige Schicht abgelassen und noch 1 bis 2 mal mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Kochsalzlösung mineralsäurefrei gewaschen und nach Zusatz von Alkohol mit alkoholischer n/2 Kalilauge titriert. Aus der Anzahl Kubizentimeter Lauge (a) und der Einwage (b) berechnet sich (unter Annahme einer mittleren Neutralisationszahl der Harzsäuren von 160 und einer Korrektur von 1,5 % für unveresterte Fettsäuren) der Harzgehalt nach der Formel

$$\frac{17,76 \cdot a}{b} - 1,5$$

Zur quantitativen Bestimmung der Harzmenge in Olivenkernöl haben

wir ein neues Verfahren, welches auch genaue Resultate gibt, ausgearbeitet.

Wenn Dt die Refraktometerzahl der gesamten Fettsäuren (d. h. die Summe der Fettsäuren und Harzsäuren) und Df die Refraktometerzahl der Fettsäuren des Neutralöles bedeutet, dann ist die Differenz Dt — Df¹ proportional der Harzsäuremenge und gleich 1,1 bei Harzsäuregehalt 1 %. Man berechnet den Prozentgehalt der Harzsäure nach der Formel

$$X = \frac{Dt - Df}{1,1} \quad (1)$$

Der berechnete Harzsäuregehalt wird durch Multiplizieren mit dem Faktor 1,07 (entsprechend dem durchschnittlichen Gehalt des Kolophoniums an Unverseifbaren) auf den Harzgehalt umgerechnet.

Zur Bestimmung der beiden Zahlen Dt und Df verfährt man folgenderweise: Eine Olivenkernölmenge wird durch die berechnete Natronlauge in der Wärme verseift. Die Seife wird in warmem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure versetzt. Zur Entfernung der Mineralsäure wäscht man das Fettsäuregemisch mit Wasser. Man lässt es höchstens bei 70° trocknen und dann bestimmt man die Refraktometerzahl der Summe der Fettsäuren und Harzsäure Dt.

Eine andere Olivenkernölprobe wird mit der bestimmten Menge Natronlauge 10-15 Bc bei einer Temperatur von 45-60° behandelt. Auf diese Weise bekommt man die Natriumsalze von freien Fettsäuren und Harzsäure. Nach der Trennung der beiden Schichten entfernt man die Seife durch mehrmaliges Behandeln mit Wasser und verseift das Neutralöl mit der berechneten Menge Lauge. Die Seife wird durch Kochen mit Mineralsäure zersetzt, die Fettsäuren mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann bestimmt man die Refraktometerzahl Df bei 40°.

K. A. Kς

¹ Es ist zu bemerken, dass die Refraktometerzahl Df der Fettsäure von Neutralöl gleich der Refraktometerzahl von Freifettsäure ist, d. h. Differenz Dt-Df ist auf die Anwesenheit des Harzes zurückzuführen.