

**ΧΗΜΕΙΑ. — Ἐπίδρασις τῶν ἀλάτων τοῦ μολύβδου ἐπὶ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος,\***  
 ὑπὸ Π. Χριστοπούλου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κωνστ. Βέη.

Ἐρευρῶν ἀπὸ μακροῦ χρόνου σταθεράς τινας λιπαρῶν ὀξέων καθὼς καὶ τὰς σχέσεις, αἵτινες ὑφίστανται μεταξὺ τῶν ρευστῶν λιπαρῶν ὀξέων καὶ στερεῶν τοιούτων τῶν ἐνεχομένων ἐντὸς φυσικῶν τιμῶν λιπαρῶν οὐσιῶν, παρατήρησα ὅτι εἰς περιπτώσεις τινὰς κατὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν ὀξέων τούτων ἐπὶ τῇ βάσει τῆς διαλυτότητος τῶν μολυβδούχων ἀλάτων αὐτῶν ἐντὸς διαφόρων διαλυτικῶν μέσων (μέθοδος Varrentrapp τροποποιηθεῖσα ὑπὸ Twitchell, Cocks, Christian καὶ Harding)<sup>1</sup> ἀλλοιώσεις τινὰς τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν καὶ δὴ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος ἐλάμβανον χώραν, ἃς κατ' ἀρχὰς ἀπέδωσα εἰς μερικὴν ὀξειδωσιν τῶν λίαν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων, τὰ ὅποια συνοδεύουσι συνήθως τὸ ἐλαϊκὸν ὀξὺ εἰς πλείστας φυσικὰς λιπαρὰς οὐσίας.

Κατὰ τὸν Twitchell<sup>2</sup> τὰ ρευστὰ ἀκόρεστα λιπαρὰ ὀξέα ὑπὸ μορφὴν μολυβδούχων ἀλάτων ὀξειδοῦνται εὐκολώτερον παρὰ ὑπὸ τὴν ἐλευθέραν αὐτῶν μορφὴν. Ὁ Lewkowitsch παρατηρεῖ ὅτι τὸ ἐλαϊκὸν ὀξὺ δὲν ἀπορροφᾷ ὀξυγόνον τοῦ ἀέρος κατὰ τοὺς διαχωρισμούς, συνιστᾶται ὅμως ἢ λήψις ὠρισμένων προφυλακτικῶν μέτρων εἰς τὴν περίπτωσιν διαχωρισμοῦ λίαν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων.

Διὰ τὴν μελέτην ὅθεν τοῦ ζητήματος τούτου ἐθεώρησα σκόπιμον, ὅπως ἐρευνησῶ κατ' ἀρχὰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἀλάτων τοῦ μολύβδου ἐπὶ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος, τὸ ὅποιον κατὰ τὴν σχετικὴν βιβλιογραφίαν δυσκόλως ὑφίσταται ὀξειδώσεις κατὰ τοὺς διαχωρισμούς, εἶτα δὲ ἐπὶ ἄλλων ἀκορέστων ὀξέων.

Αἱ σχετικαὶ δοκιμαί μου ἐγένοντο: α) ἐπὶ ἐλαϊκοῦ ὀξέος χ. κ. (Acidum Oleinicum K für wissenschaftliche Zwecke) καὶ β) ἐπὶ ἐλαϊκοῦ ὀξέος προερχομένου ἐκ διαφόρων προελεύσεων ἰδίως ἐκ βοείου λίπους, τὸ ὅποιον δὲν περιέχει σχεδὸν λίαν ἀκόρεστα λιπαρὰ ὀξέα. Ἐπειδὴ ὅμως τὸ ἐλαϊκὸν ὀξὺ συγκρατεῖ πάντως μικρὰς ποσότητας κεκορεσμένων ὀξέων, ὑπέβαλον τοῦτο εἰς καθαρισμόν βασισθεῖς ἐπὶ γνωστῶν ἐπιστημονικῶν μεθόδων.

Ἐκ τῶν μεθόδων τούτων ἢ δι' ἐπανειλημμένων ἀνακρυσταλλώσεων τῶν ἀλάτων τοῦ ἐλαϊκοῦ βαρίου ἐντὸς οἰνοπνεύματος περιέχοντος μικρὰν ποσότητα βενζολίου ἔδωκε λίαν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα. Πάντως ὡς κριτήριον καθαρότητος τῶν διαφόρων δειγμάτων τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος ἔλαβον ἀφ' ἐνὸς μὲν τὸν ἀριθμὸν ἰωδίου αὐτοῦ, ὅστις πρέπει νὰ εἶναι περίπου 90, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὰ σημεῖα τήξεως τῶν μετὰ λιθίου

\* P. CHRISTOPOULOS.— Influence des sels de plomb sur l'acide oleique.

\* Ἀνεκοινώθη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 10 Μαΐου 1934.

<sup>1</sup> Analyst 56, 376, 1931.

<sup>2</sup> CHERCHEFFSKY —Analyse des Corps gras — II 560.

άλάτων του ελαϊκού όξέος λαμβανομένων δια κλασματικής καθιζήσεως του ελαϊκού όξέος δι' όξειου λιθίου εν οίνοπνευματικῷ διαλύματι. Προς τούτο διαλύεται τὸ ελαϊκόν όξὺ εντός 10πλάσιου εἰς ὄγκον οίνοπνεύματος 95° καὶ καθιζάνεται τμηματικῶς τὸ ελαϊκόν λιθίον δια προσθήκης οίνοπνευματικῷ διαλύματος όξειου λιθίου 10%. Τὰ οὕτω λαμβανόμενα ἄλατα τοῦ λιθίου δέον νὰ ἔχουσι τὸ αὐτὸ σημεῖον τήξεως, ἄλλως μίγνυνται μόνον ἐκεῖνα, τὰ ὅποια ἔχουσι κανονικόν σημεῖον τήξεως (185°-190°), τὰ δὲ ὑπόλοιπα ἀπορρίπτονται δια νέαν κατεργασίαν.

Τὰ ἐν καθαρῷ πλέον καταστάσει ἄλατα τοῦ ελαϊκού λιθίου διασπῶνται ἐν αἰθερικῷ διαλύματι ὑπὸ ἀραιῶ ὑδροχλωρικοῦ ἢ νιτρικοῦ όξέος, τὸ δὲ ἐλευθερούμενον ελαϊκόν όξὺ εὐρίσκειται ἐν διαλύσει εντός τοῦ αἰθέρος. Ἡ αἰθερικὴ στιβάς διαχωρίζεται εντός διαχωριστικῆς χοάνης, πλύνεται πρῶτον δι' ἀφθόνου ὕδατος περιέχοντος μικρὰν ποσότητα ὑδροχλωρικοῦ ἢ νιτρικοῦ όξέος, εἶτα δὲ δι' ἀφθόνου ὕδατος πρὸς τελείαν ἀπομάκρυνσιν τῶν ἀνοργάνων όξέων, μεθ' ὃ φέρεται εντός κωνικῆς φιάλης, ἐνθα ξηραίνεται δια ξηροῦ  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ . Μετὰ τὴν διήθησιν καὶ δι' ἠπίας θερμάνσεως ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος λαμβάνεται τὸ καθαρὸν ελαϊκόν όξὺ.

Ἡ ἐπίδρασις τῶν ἀλάτων τοῦ μολύβδου καὶ ἰδίως τοῦ όξειου μολύβδου ἐπὶ τοῦ ελαϊκού όξέος ἐγένετο ἀφ' ἐνός μὲν ἐν οίνοπνευματικῷ διαλύματι ἀφ' ἐτέρου δὲ ἀπ' εὐθείας ἄνευ διαλυτικοῦ τινός ὕγρου.

Ἐντός κωνικῆς φιάλης κλειομένης δι' ὑαλίνου πώματος, κατεργάζονται 10 γρ. ελαϊκού όξέος διαελυμένου εντός 100 κ. ἐ. οίνοπνεύματος 95°, μετὰ 100 κ. ἐ. περίπου οίνοπνευματικῷ διαλύματος όξειου μολύβδου χ.κ. 10%. Τὸ μίγμα ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 12 ὥρας περίπου πρὸς τελείαν καθίζησιν τοῦ ελαϊκού μολύβδου, μεθ' ὃ μεταφέρεται εντός χωνίου Buchner καὶ διηθεῖται. Πλύνεται δι' ἀρκετῆς ποσότητος οίνοπνεύματος 95° καὶ ξηραίνεται ἐν τῷ κενῷ εντός ξηραντηρίου. Δοκιμάζεται ἀκολούθως ἡ διαλυτότης τοῦ οὕτω παρασκευασθέντος ελαϊκού μολύβδου εντός αἰθέρος ξηροῦ (θερμ. 15°) καθὼς καὶ εντός ζέοντος οίνοπνεύματος 95° περιέχοντος καὶ ὀλίγας σταγόνας όξειου όξέος. Ἡ εἰς αἰθέρα μόνον δοκιμὴ τῆς διαλυτότητος τοῦ μολυβδούχου σάπωνος δὲν εἶναι ἀρκετὴ, καθότι ὡς γνωστὸν ὁ βαθμὸς διαλυτότητος μίγματος μολυβδούχων ἀλάτων λιπαρῶν όξέων εντός αἰθέρος ἐξαρτᾶται οὐχὶ μόνον ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ ποσότητος τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, ἀλλὰ καὶ ἐκ τῆς ποιτικῆς καὶ ποσοτικῆς συνθέσεως τοῦ μίγματος. Οὕτως εντός αἰθέρος περιέχοντος μεγάλα ποσὰ μολυβδούχων ἀλάτων ρευστῶν λιπαρῶν όξέων μετὰ δυσκολίας καθιζάνονται αἱ τυχόν ἐνυπάρχουσαι ἐλάχισται ποσότητες τῶν στερεῶν όξέων. Ἡ ἀντικατάστασις ὅθεν τοῦ αἰθέρος δι' ἄλλων διαλυτικῶν μέσων ἐπιβάλλεται εἰς περιπτώσεις τινὰς διαχωρισμοῦ λιπαρῶν όξέων, ἢ γενίκευσις ὅμως τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ αὐτοῦ διαλυτικοῦ μέσου καθίσταται ἀδύνατος, καθότι ἡ σύνθεσις τῶν λιπαρῶν σωμάτων ποικίλλει καὶ ἐπομένως εἰς ἐκάστην περίπτωσιν δέον νὰ ἐφαρμόζηται εἰδικὸς τρόπος ἐρεύνης.

Ὅ ὡς ἄνω παρασκευασθεὶς ελαϊκὸς μολύβδος διαλύεται εἰς ἀμφοτέρω τὰ προαναφερθέντα διαλυτικὰ μέσα τελείως, ἐπομένως οὐδεμίᾳ μεταβολῇ εἰς τὴν σύστασιν τοῦ ελαϊκού μολύβδου λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω συνθήκας ἀντίδρασιν. Ἐμελετήθη ὅθεν ἡ ἐπὶ

μακρότερον χρόνον επίδρασις τοῦ ὀξεικοῦ μολύβδου ἐπὶ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος, ὡς τοῦτο συμβαίνει εἰς πλείστας περιπτώσεις.

Πρὸς τοῦτο ἀφέθη τὸ ἐν οἴνοπνευματικῷ διαλύματι μίγμα τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος καὶ ὀξεικοῦ μολύβδου ἐντὸς κωνικῆς φιάλης κλειομένης διὰ πώματος πρὸς ἀποφυγὴν μακρᾶς ἐπίδρασεως τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος ἐπὶ 4 περίπου ἡμέρας. Μετὰ τὴν διήθησιν, πλῆσιν καὶ ξήρανσιν τοῦ σχηματισθέντος μολυβδούχου σάπωνος ἐδοκιμάσθη ἡ διαλυτότης τούτου ἐντὸς τῶν προαναφερθέντων διαλυτικῶν μέσων. Κατὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην παρετηρήθη ἐντὸς ἀμφοτέρων τῶν διαλυτικῶν μέσων ἴζημά τι, ὅπερ καὶ ἀπεχωρίσθη πρὸς ἐξέτασιν. Τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ μολυβδούχου τούτου ἄλατος κυμαίνεται μεταξὺ 85° - 92° τῶν δὲ μετὰ τὴν διάσπασιν τούτου ὑπὸ ἀραιοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἐλευθερουμένων λιπαρῶν ὀξέων μεταξὺ 40° - 42°. Ἡ σχηματιζομένη ὅμως ποσότης τῶν ἀδιαλύτων μολυβδούχων ἀλάτων εἶναι ἀρκετὰ μικρά, οὐδόλως δὲ ἐπαρκεῖ διὰ τὸν ἀκριβῆ καθορισμὸν τῆς συστάσεως αὐτῶν. Διὰ τοῦτο μέρος τῆς οὐσίας ταύτης ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου, ἕτερον δὲ πρὸς ἀνακρυστάλλωσιν. Ὁ ἀριθμὸς ἰωδίου τοῦ μίγματος τούτου τῶν λιπαρῶν ὀξέων κυμαίνεται μεταξὺ 39 - 46 καὶ ἐκ τούτου συνάγεται ὅτι ἐνυπάρχουσι ἀκόρεστα ὀξέα πιθανὸν ἰσομερῆ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος. Ἐκ τῶν ἀνακρυστάλλώσεων ἐντὸς οἴνοπνεύματος παρέλαβον κρυστάλλους ὑπὸ μορφὴν φυλλιδίων, ὧν τὸ σημεῖον τήξεως κυμαίνεται μεταξὺ 42° - 45°.

Ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος κατὰ τὰς ἀνωτέρω ἀντιδράσεις οὐδεμίαν ἀξίαν λόγου ἀλλοίωσιν ἐπιφέρει, καθότι ἐδοκιμάσθη τόσον ἡ καθίζησις τοῦ ἐλαϊκοῦ μολύβδου ἐν ἀνοικτῷ δοχείῳ καὶ ἡ ξήρανσις αὐτοῦ εἰς τὸν ἀέρα, ὅσον καὶ ἐν ἀπουσίᾳ τούτου, τὰ αὐτὰ ὅμως ἀποτελέσματα παρετηρήθησαν.

Τέλος εἰς σειρὰν ἄλλων πειραμάτων ἐμελετήθη ἡ ἐπίδρασις τοῦ ὀξεικοῦ μολύβδου καθὼς καὶ βασικοῦ ὀξεικοῦ μολύβδου στερεοῦ (Bleiazetat, einfach basisches, Merck) ἐπὶ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος ἄνευ διαλυτικοῦ τινος μέσου ἐν θερμῷ. Πρὸς τοῦτο ἐντὸς σφαιρικοῦ φιάλης φεροῦσης κάθετον ψυκτῆρα θερμαίνονται (δι' ἐμβαπτίσεως ταύτης ἐντὸς ζέοντος ὕδατος) ἐπὶ βωρον 100 γρ. ἐλαϊκοῦ ὀξέος μετὰ 60 γρ. περίπου βασικοῦ ὀξεικοῦ μολύβδου. Μετὰ τὴν πάροδον τοῦ χρονικοῦ τούτου διαστήματος ἡ ὑπὸ μορφὴν παχυρρεύστου ἐλαίου διαυγῆς μάζα ψύχεται πρὸς στερεοποίησιν εἰς θερμοκρασίαν 15°, μεθ' ἧς κατεργάζεται μετ' ἀφθόνου οἴνοπνεύματος. Διηθεῖται τὸ προῖον ἐντὸς χωνίου Buchner καὶ πλύνεται δι' ὀλίγου αἰθέρος. Μέρος τοῦ ἐλαϊκοῦ μολύβδου διὰ τῆς πλύσεως ταύτης ἀπομακρύνεται, παραμένει δὲ ἀδιάλυτος μολυβδοῦχος σάπων, ὅστις συγκρατεῖ καὶ ἀρκετὴν ποσότητα ἐλαϊκοῦ μολύβδου. Ἡ ἀπομάκρυνσις τούτου τελεῖται διὰ διαλύσεως τοῦ σάπωνος ἐντὸς ζέοντος οἴνοπνεύματος περιέχοντος καὶ μικρὰν ποσότητα ὀξεικοῦ ὀξέος, ὅποτε κατὰ τὴν ψύξιν ἀποχωρίζονται τὰ μολυβδοῦχα ἄλατα τῶν στερεῶν λιπαρῶν ὀξέων, ἡ ποσότης τῶν ὁποίων εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην εἶναι ἀρκούντως σημαντικῆ. Διηθοῦνται, πλύνονται δι' οἴνοπνεύματος, ξηραίνονται καὶ τέλος διασπῶνται εἰς ἐλεύθερα ὀξέα κατὰ τὸν συνήθη τρόπον.

Διὰ τὴν διερεύνησιν τῆς συνθέσεως τοῦ μίγματος τούτου ἐχρησιμοποίησα πλείστας ἐπιστημονικὰς μεθόδους ὡς λ. χ. κλασματικὴν ἀπόσταξιν τῶν μεθυλικῶν ἐστέρων, δοκιμὴν διαλυτότητος τῶν ἀλάτων αὐτοῦ (Li, Na, K, κλπ.) ἐντὸς διαφόρων διαλυτικῶν μέσων, κατέληξα δὲ εἰς τὴν κλασματικὴν καθίζησιν δι' ὀξεικοῦ λιθίου καὶ ἀνακρυστάλλώσεως τῶν ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων ἐντὸς οἴνοπνεύματος 75° - 95°. Ὁ

διαχωρισμός ούτος είναι αρκετά ακριβής, παρουσιάζει όμως πλείστας δυσχερείας, προσέτι δὲ ἀπαιτεῖ μακρὸν χρόνον διὰ τὰς διαφόρους ἀνακρυσταλλώσεις.

Διὰ τοῦ διαχωρισμοῦ τούτου ἠδυνήθην νὰ διαπιστώσω τὴν ἐντὸς τοῦ μίγματος τούτου παρουσίαν τοῦ ἐλαϊδικοῦ ὀξέος, ἐκτὸς δὲ τούτου ἀπεμόνωσα καὶ ἄλλους κρυστάλλους ὡς λ. χ. βελονοειδοῦς μορφῆς μὲ σημεῖον τήξεως  $62^{\circ}$  περίπου ὀφειλομένους πιθανὸν εἰς τὴν παρουσίαν τοῦ παλμιτικοῦ ὀξέος. Πάντως διὰ τὴν πλήρη ἐξακριβώσιν τῆς φύσεως αὐτῶν καθὼς καὶ διὰ τὴν ἐπίδρασιν τῶν διαφόρων ἀλάτων ἐπὶ ἄλλων ἀκορέστων ὀξέων θέλω ἀνακοινώσαι προσεχῶς τὰ ἀποτελέσματα τῶν παρατηρήσεών μου.

Ἐκ τοῦ πειραματικοῦ μέρους τῆς παρούσης μελέτης συνάγεται ὅτι ἡ ὑπὸ ὠρισμένας συνθήκας μακρὰ ὅσον καὶ ἔντονος ἐπίδρασις τοῦ ὀξεικοῦ μολύβδου ἐπὶ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος ἐπιφέρει ἀλλοίωσιν τούτου μὲ σχηματισμὸν στερεῶν λιπαρῶν ὀξέων ἀκορέστων πιθανὸν δὲ καὶ κεκορεσμένων.

#### RÉSUMÉ

L'acide oléique, ne subit aucune alteration essentielle durant les opérations de la séparation des acides gras solides et liquides (méthode de Varrentrapp modifiée par Twitchell, Cocks, Christian et Harding) d'après des recherches faites à ce sujet, et exposées dans la littérature des corps gras.

Néanmoins, un certain nombre d'expériences faites par nous dans la même voie, nous permettent de conclure que les acétates de Pb ainsi que d'autres sels de Pb, dans des conditions déterminées, attaquent l'acide oléique en le convertissant partiellement en acides concrets (acide élaidique, et probablement d'autres acides saturés).

L'examen de la nature de ces acides concrets, ainsi que l'étude de l'influence de ces sels de Pb sur d'autres acides moins saturés, seront communiqués par nous prochainement.