

in sulfuric acide vehicle we prepared the corresponding salts of Bi, Sb, Sn, As and Cd and describe by the present the compounds of Bi an Sb.

a) *Bismuth compound.* We dissolve BiCl_3 in conc. sulfuric acid and diluted with water to a 2% H_2SO_4 concentration. To this diluted solution we add an excess of a concentrated water solution of c. p. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ and we precipitate a brick-red compound of the formula $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$. This salt crystallises in octaedres of the cubic system. It is not soluble in water and in the ordinary organic solvents. Does not hydrolyse.

b) *Antimony compound:* We dissolve SbCl_3 or Sb_2O_3 in conc. H_2SO_4 and dilute with the necessary amount of water to a H_2SO_4 concentration of 28,5%. We add under continuous stirring a conc. water solution of $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ and form a red crystalline precipitate corresponding to the formula: $\text{Sb}[\text{Cr}(\text{CNS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

This compound crystallises also in the cubic system. It is slightly soluble in water hydrolysing.

ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως BELLIER *, ὑπὸ κ. **I. Γ. Μεγαλοικονόμου.** Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Διὰ τὴν ἀπόδειξιν τῆς νοθείας ἢ τῆς ἀγνότητος ἐλαιολάδου τινὸς προβαίνει τις εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν φυσικῶν καὶ χημικῶν σταθερῶν. Ἀλλὰ διὰ τῶν φυσικῶν καὶ χημικῶν σταθερῶν καὶ μόνον δὲν δύναται πάντοτε νὰ πιστοποιηθῇ ἂν δεῖγμα τι ἐλαίου εἶναι ἀγνὸν ἢ νοθευμένον, καθ' ὅσον ὡς ἐκ τῶν μεγάλων ὀρίων, ἐν οἷς κυμαίνονται αἱ σταθεραὶ τοῦ ἀγνοῦ ἐλαιολάδου, εἶναι δυνατὸν νὰ παρασκευασθῇ μίγμα ἀγνοῦ ἐλαιολάδου μετὰ σπορελαίου τινός ἐν μικρᾷ ἀναλογίᾳ, τοῦ ὁποῦ αἱ σταθεραὶ νὰ κυμαίνωνται ἐντὸς τῶν παραδεχομένων ὀρίων τοῦ ἀγνοῦ ἐλαιολάδου. Πρὸς τοῦτο πιστοποιεῖται ἡ παρουσία τῶν σπορελαίων διὰ διαφόρων χρωστικῶν ἀντιδράσεων κυρίως δὲ διὰ τῆς ἀντιδράσεως Bellier. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἐκτελεῖται ὡς ἑξῆς: 1 μέρος ὄγκου ἐλαίου ἀναταράσσεται ἐπὶ 5 δευτερόλεπτα μετὰ 1 μέροςος ὄγκου κεκορεσμένου ἐν ψυχρῷ διαλύματος ρεσορκίνης ἐν βενζολίῳ (1,5:1000) καὶ 1 μέροςος ὄγκου νιτρικοῦ ὀξέος (εἰδικοῦ βάρους 1,40). Παρατηρεῖται ἡ ὄψις τῆς ἄνω σιβάδος, ἣτις ἐπὶ παρουσίᾳ σπορελαίου χρωματίζεται ἀμέσως ἰόχρους, ἐνίοτε δὲ μετὰ πάροδον 1 λεπτοῦ περίπου ὡς εἰς περιπτώσεις μικρᾶς νοθείας καὶ ἐπὶ σπορελαίων ἐκτεθέντων ἐπὶ μακρὸν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἡλιακοῦ φωτός. Ἐπομένως ἂν δειγμά τι ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς χημικῆς ἐξετάσεως εἶναι ὑποπτον ὡς νοθευμένον καὶ δίδει τὴν

* I. G. MEGALOOIKONOMOS. — Quelques remarques sur la réaction de Bellier.

Ἀνακοίνωσις ἐκ τοῦ Κεντρικοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου τοῦ Ἰπουργείου Ἐσωτερικῶν.

αντίδρασιν Bellier θετικήν, τότε είναι νοθευμένον. Ἐπίσης ἂν αἱ σταθεραὶ αὐτοῦ εὑρίσκονται ἐντὸς τῶν ὀρίων τοῦ ἄγνου ἔλαιολάδου καὶ ἡ αντίδρασις Bellier εἶναι θετικὴ τὸ ἐξεταζόμενον δείγμα χαρακτηρίζεται ὡς νοθευμένον.

Κατὰ τὴν συστηματικὴν ὁμῶς μελέτην τῆς ἀντιδράσεως Bellier ἐπὶ πολλῶν δειγμάτων ἄγνου ἔλαιολάδου καὶ δὴ προσφάτου ἐκθλίψεως παρατηρήθη ὅτι τινὰ ἐξ αὐτῶν ἔδιδον ἀντίδρασιν Bellier ἀσθενῶς θετικὴν, ἐξ ἧς ἠδύνατο νὰ συναγάγῃ τις μικρὰν νοθεῖαν διὰ σπορελαίου μέχρι 20^o/₁₀, ἐν ᾧ ἐπρόκειτο περὶ ἄγνου ἔλαιολάδου. Τοῦτο παρατηρήθη ἰδίως εἰς δείγματα προσφάτου ἐκθλίψεως ἐπὶ τῶν περιφερειῶν Πόρου, Κρανιδίου, Κερκύρας, Κρήτης, Κυθῆρων, Κυπαρισίας καὶ ἀλλαχοῦ.

Ἐκ τῆς παρατηρήσεως ταύτης ἔπεται ὅτι δὲν θὰ ἔπρεπε νὰ στηριχθῇ τις μόνον εἰς τὴν ἀντίδρασιν Bellier, ὅταν αὕτη εἶναι ἀσθενῶς θετικὴ, ἐπὶ δείγματος οὕτινος αἱ φυσικαὶ καὶ χημικαὶ σταθεραὶ εὑρίσκονται ἐντὸς τῶν ὀρίων ἄγνου ἔλαιολάδου, διότι θὰ ἐχαρακτηρίζετο ἄγνον ἔλαιον ὡς νοθευμένον.

Πρὸς τοῦτο ἠρευνήθη τρόπος, δι' οὗ νὰ πιστοποιηται ἡ ἀγνότης τοῦ τοιούτου ἔλαιολάδου.

Εἷς τινὰ ἐκ τῶν ἄνω δειγμάτων ἄγνου ἔλαιολάδου παρατηρήθη ὅτι μετὰ τὴν θέρμανσιν αὐτῶν ἐπὶ 1 ὥραν περίπου εἰς θερμοκρασίαν 100^o ἔδιδον ἀντίδρασιν Bellier ἀσθενεστέραν ἐκείνης, ἣν ἔδιδον πρὸ τῆς θερμάνσεως αὐτῶν, πάντως ὁμῶς ἀσθενῶς θετικὴν.

Εἷς ἕτερα δειγμάτα ἐγένετο ἀποχρωματισμὸς διὰ ρυπτικῆς γῆς, Terre à Foulon, ἐν ἀναλογίᾳ 3^o/₁₀ περίπου. Πρὸς τοῦτο τὸ ἔλαιον μετὰ τῆς κόνεως ἐθερμάνθη διὰ μικρᾶς φλογὸς μέχρι ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας εἰς 80^o ὑπὸ διηνεκῆ ἀνάδευσιν καὶ εἶτα ἀφέθη πρὸς ψύξιν. Ἐὰν τῇ ψύξει διηθεῖται καὶ ἐπὶ τοῦ διηθηθέντος ἐλαίου ἐκτελεῖται ἡ ἀντίδρασις Bellier. Ἐπὶ ἄγνου ἔλαιολάδου ἡ ἀντίδρασις ἀποβαίνει ἀρνητικὴ, ἐν ᾧ ἐπὶ νοθευμένου θετικὴ καὶ τόσῳ μᾶλλον, ὅσον ἡ περιεκτικότης εἰς σπορέλαιον εἶναι μεγαλυτέρα. Ἐπίσης παρατηρήθη, ὅτι δείγματά τινὰ ἄγνου ἔλαιολάδου καὶ μετὰ τὴν κατεργασίαν ταύτην ἔδιδον τὴν ἀντίδρασιν ἀσθενῶς θετικὴν εἰσέτι. Ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ ἐφηρμόσθη ἐπὶ ἐτέρου δείγματος ἀποχρωματισμὸς διὰ τῆς ρυπτικῆς γῆς, Terre à Foulon, καὶ ζωϊκοῦ ἄνθρακος συγχρόνως, ἀφ' οὗ τὸ ἔλαιον μετ' αὐτῶν ἐθερμάνθη ὁμοίως ὡς ἄνω μέχρι 80^o. Μετὰ τὴν ψύξιν καὶ διήθησιν ἡ ἀντίδρασις ἀπέβη ἀρνητικὴ.

Διὰ τὴν ἐξακριβώσιν τῆς ἐπιδράσεως, ἣν ἀσχεῖ ἡ ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἐλαίου μέχρι τῶν 80^o, ἐθερμάνθη δείγμα τι μέχρις αὐτῆς καὶ εἶτα ἀφέθη πρὸς ψύξιν. Εἶτα ἐξετελέσθη ἡ ἀντίδρασις Bellier εἰς τὸ θερμανθὲν καὶ μὴ ἔλαιον, ἣτις ἦτο ἡ αὐτὴ καὶ εἰς ἀμφότερα τὰ δείγματα. Ἐὰν ἡ ἀνύψωσις αὕτη τῆς θερμοκρασίας μέχρι 80^o οὐδόλως ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς ἐκβάσεως τῆς ἀντιδράσεως.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι, ὅταν ἡ ἀντίδρασις Bellier εἶναι ἀσθενῶς θετική, αἱ δὲ φυσικαὶ καὶ χημικαὶ σταθεραὶ συμφωνοῦν πρὸς τὰς τοῦ ἀγνοῦ ἐλαιολάδου, τοῦτο δύναται νὰ ὀφείλεται κατὰ τὸ πλεῖστον εἰς τὰς χρωστικὰς τοῦ ἐλαίου, ὅπότε ἐξακριβοῦται διὰ τῆς ἄνω κατεργασίας.

Ἐκ τοιοῦτου ἐλαίου παρεσκευάσθη μίγμα διὰ προσθήκης Soja ἐν ἀναλογία 10% καὶ, ἀφ' οὗ ἐφηρμόσθη ἡ ὡς ἄνω κατεργασία, ἐξετελέσθη ἡ ἀντίδρασις Bellier εἰς τὸ ἀγνὸν ἔλαιον καὶ εἰς τὸ ἐξ αὐτοῦ παρασκευασθὲν μίγμα. Τὸ ἀγνὸν ἐλαιόλαδον παρεῖχε τὴν ἄνω στιβάδα ἀνοικτοκιτρίνην μεταπίπτουσαν σὺν τῷ χρόνῳ κατὰ τὴν παραμονὴν ἐπὶ 5 λεπτά περίπου εἰς πορτοκαλόχρουν, ἐν ᾧ τὸ νοθευμένον ἔδιδεν αὐτὴν ὅπωςδῆποτε βαθυτέραν καθισταμένην σαφεστέραν μετὰ 5 λεπτά, ὅπότε ἐχρωματίσθη ἰσδέρυθρος. Κατὰ τὴν ἐπὶ μακρότερον παρακολούθησιν τῶν στιβάδων, ἐν ᾧ ἡ τοῦ ἀγνοῦ ἐλαιολάδου παρέμενεν πορτοκαλόχρους ἐπὶ 1/4 ὥρας καὶ πλέον, ἡ τοῦ νοθευμένου ἐγένετο ὁλονὲν βαθυτέρα (ἐρυθροῦδῆς χρῶσις).

Ἐπίσης παρατηρεῖται ἀντίδρασις Bellier ἀσθενῶς θετική εἰς ἔλαια λαμβανόμενα δι' ὀλοτελοῦς ἐκχυλίσεως τῶν καρπῶν τῆς ἐλαίας. Μετὰ τὸν ἀποχρωματισμὸν ἡ ἀντίδρασις ἀποβαίνει ἀρνητική.

RÉSUMÉ

En appliquant la réaction Bellier sur certains échantillons d'huile d'olive d'extraction récente, on a remarqué que celle-ci se montre faiblement positive comme s'il s'agissait d'échantillons falsifiés de 15 à 20 % par de l'huile de grains. Pour la vérification de la pureté de ces échantillons nous proposons que la réaction Bellier soit appliquée sur de l'huile d'olive préalablement décolorée. Ainsi l'échantillon de l'huile à expertiser est traité par de la terre à foulon dans la proportion de 3 % en ayant soin de chauffer l'huile pendant le traitement jusqu'à 80°. Après refroidissement, on applique la réaction Bellier. Si l'huile est pure la réaction est négative, si au contraire elle est falsifiée la réaction est positive.

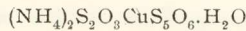
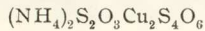
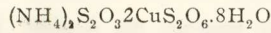
Pourtant, dans quelques cas, on a remarqué que même après ce traitement certains échantillons donnaient une réaction Bellier positive. Dans ces conditions l'on décolore une certaine quantité de ces huiles successivement par de la terre à foulon, comme ci-dessus, et par du noir animal. Appliquée sur l'huile décolorée ainsi la réaction est négative. L'élévation de la température jusqu'à 80° n'influence pas la réaction. Nous avons préparé un mélange d'huile d'olive pure contenant dans une proportion de 10 % de l'huile de Soya sur lequel nous avons appliqué le traitement ci-dessus.

En appliquant successivement la réaction Bellier sur de l'huile pure et sur de l'huile falsifiée à 10 % par de l'huile de Soya nous avons remar-

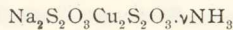
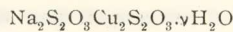
qué que pour l'huile d'olive pure la couche supérieure était de couleur jaune pâle devenant peu à peu jaune orangé, tandis que pour le mélange la couche supérieure présentait une coloration plus foncée se transformant dans un très court laps de temps en rouge violet, contrairement à l'échantillon pur dont la couche supérieure restait jaune orangé pendant très longtemps.

ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΧΗΜΕΙΑ. — Συμβολή εἰς τὴν μελέτην τῶν ἀλάτων τοῦ τριθειονικοῦ ὀξέος*, ὑπὸ κκ. Χρ. Γ. Κατράκη καὶ Ι. Γ. Μεγαλοικονόμου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Ἐναμμώνια ἄλατα χαλκοῦ τοῦ τριθειονικοῦ ὀξέος μετὰ ὑποθειώδους νατρίου δὲν εἶναι γνωστά, τοῦναντίον εἶναι γνωσταὶ ἐνώσεις διθειονικοῦ, τετραθειονικοῦ καὶ πενταθειονικοῦ χαλκοῦ μετὰ ὑποθειώδους ἀμμωνίου, ἧτοι εἶναι γνωσταὶ ἐνώσεις τοῦ τύπου



Ἐπίσης εἶναι γνωσταὶ ἐνώσεις ὑποθειώδους νατρίου μετὰ ὑποθειώδους χαλκοῦ μὲ κρυσταλλικὸν ὕδωρ καὶ κρυσταλλικὴν ἀμμωνίαν, ἧτοι ἐνώσεις τῶν τύπων



Ἐὰν ἐπὶ πυκνοῦ διαλύματος ὑποθειώδους νατρίου ἐνέχοντος ἀμμωνίαν ἐν περισειῇ προστεθῆ πυκνὸν διάλυμα θειικοῦ χαλκοῦ καὶ θερμάνωμεν τὸ μίγμα, μετὰ τὴν ψύξιν λαμβάνομεν κρυστάλλους κυανοῦ χρώματος κρυσταλλουμένους εἰς πρίσματα.

Μετὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν κρυστάλλων ἐκ τῆς μητρικῆς ἄλμης, πλῆσιν αὐτῶν δι' οἶνοπνεύματος καὶ ἠπίαν ξήρανσιν ἐν πυριατηρίῳ προέβημεν εἰς τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν τοῦ προϊόντος.

Ἐκ τῆς ποιοτικῆς ἀναλύσεως ἐπιστοποιήθη ἡ παρουσία χαλκοῦ, νατρίου, ἀμμωνίας καὶ θείου, ἀφ' ἐνὸς μὲν ὡς θειοθεικοῦ ὀξέος, ἀφ' ἑτέρου δὲ ὡς τριθειονικοῦ ὀξέος. Προέβημεν ὅθεν εἰς τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῶν ἄνω στοιχείων πρὸς καθορισμὸν τοῦ τύπου τῆς ἐνώσεως.

Προσδιορισμὸς χαλκοῦ. Οὗτος κατεκρημνίσθη ὡς θειοῦχος χαλκὸς δι' ὑδροθείου ἐκ τοῦ ἐλαφρῶς ὀξίνου ὕδαρου διαλύματος τοῦ ἄλατος καὶ ἐξυγίσθη ὡς ὀξειδίων χαλκοῦ.

* CHR. G. KATRAKIS et I. G. MEGALOIKONOMOS. — Contribution à l'étude des sels de l'acide trithionique.

Ἀνακοίνωσις ἐκ τοῦ Κεντρικοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου Ἰνστιτούτου Ἐσωτερικῶν.