

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Ἡ ἀντίδρασις Halphen ἐν τῷ παλαιῷ βαμβακελαίῳ,\* ὑπὸ κ. Θεοδ. Γ. Σταθοπούλου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Ἡ ἀντίδρασις Halphen θεωρεῖται ὡς ἡ κατ' ἐξοχὴν χαρακτηριστικὴ τοῦ βαμβακελαίου, ἐμφαινόμενη καὶ ἂν ἀκόμη ὑποβληθῇ τοῦτο εἰς τὴν ἐπίδρασιν διαφόρων ἰσχυρῶν χημικῶν μέσων. Διὰ τοῦτο καὶ ἡ Πολιτεία, ἵνα προστατεύσῃ τὸ ἔλαιον ἐλαιῶν ἀπὸ τὰς διαφορὰς διὰ σπορελαίων νοθείας, ἐπέτρεψε διὰ τοῦ τελευταίως ψηφισθέντος καὶ ἰσχύοντος νόμου τὴν εἰσαγωγὴν σπορελαίων, ἀφοῦ προαναμιχθῶσι ταῦτα ἐν τῷ τελωνεῖῳ μετὰ 10% βαμβακελαίου, τοῦτο δ' ἵνα εὐχερῶς ἀνευρίσκῃται ἡ τυχὸν δι' αὐτῶν γενομένη νοθεία, διὰ τῆς σαφοῦς ταύτης ἀντιδράσεως.

Τὸ βαμβακέλαιον ὑποβαλλόμενον εἰς τὴν ἐν ὕδατολούτρῳ θέρμανσιν, ἔστω καὶ ἐπὶ ἡμέρας, οὐδόλως ἐπηρεάζεται καὶ ἐξακολουθεῖ δεικνύον τὴν ἀντίδρασιν ταύτην θετικὴν. Ἐὰν ὅμως ὑποβληθῇ εἰς παρατεταμένην ἐπίδρασιν ὑπερθέρμου ἀτμοῦ (ἀπὸ 220° ἕως 250°), ἡ ἀντίδρασις ἀποβαίνει ἀρνητικὴ. Ἐν τῇ τελευταίᾳ ταύτῃ περιπτώσει τὸ ἔλαιον προσλαμβάνει βαθεῖαν χροιάν καὶ ἰδίαν χαρακτηριστικὴν ὄσμήν, δι' ἧς τοῦτο καθίσταται ἐντελῶς ἀκατάλληλον δι' ἐδώδιμον χρῆσιν.

Τῇ ἐπίδρασει νιτρικοῦ ἢ θειικοῦ ὀξέος ἢ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου παρουσίᾳ θειικοῦ ὀξέος ἡ ἀντίδρασις Halphen ἀποβαίνει ἀρνητικὴ. Κατὰ δὲ τοὺς Fischer καὶ Payau, τῇ ἐπίδρασει θειώδους ὀξέος καθίσταται ἐπίσης ἀρνητικὴ, τοῦθ' ὅπερ ἡμφεσβητήθη ὑπὸ τοῦ Halphen, μεθ' οὗ συμφωνοῦμεν καὶ ἡμεῖς, καθότι ὑποβαλλόντες τὸ βαμβακέλαιον ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ θειώδους ὀξέος, παρατηρήσαμεν μετὰ ταῦτα ὅτι τοῦτο ἔδιδε σαφῶς θετικὴν τὴν ἀντίδρασιν· ἐπίσης ὑπεβάλομεν τὸ βαμβακέλαιον ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὀξυγόνου, καὶ ἐπ' ἄρκετόν καὶ τοῦ χλωρίου, παρατηρήσαμεν δ' ὅτι εἰς ἀμφοτέρως τὰς περιπτώσεις τὸ ἔλαιον ἔδειξε σαφῶς θετικὴν τὴν ἀντίδρασιν Halphen. Τὸ αὐτὸ δὲ παρατηρήσαμεν καὶ μετὰ τὴν ἐπὶ τοῦ ἐλαίου ἐπίδρασιν τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου.

Ἀφ' ἑτέρου διὰ βαμβακελαίου, ὅπερ τῇ ἐπίδρασει τοῦ ἀντιδραστηρίου Halphen κατέστη ἐρυθρόν, διωχετεύσαμεν χλώριον, ὡς προηγουμένως, καὶ παρατηρήσαμεν ὅτι μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ διαλυτικοῦ μέσου τὸ ἔλαιον διετήρησε τὴν ἀρχικὴν ἐρυθρὰν χροιάν. Ἐπίσης διωχετεύσαμεν διὰ βαμβακελαίου, περιέχοντος τὸ διάλυμα τοῦ θείου ἐν διθειούχῳ ἄνθρακι, χλώριον πολὺ, οὗ ἡ περίσσεια ἀφηρέθη δι' ἀναταράξεως μετὰ διαλύματος διθειώδους νατρίου, ὃ δὲ διθειῶχος ἄνθραξ δι' ἐξατμίσεως, ἀλλὰ παρατηρήσαμεν τότε καὶ ἡμεῖς ὅτι ἡ ἐπὶ τοῦ ἐλαίου γενομένη ἀντίδρασις Halphen ὑπῆρξεν ἀρνητικὴ.

\* TH. STATHOPOULOS.—Influence du vieillissement de l'huile de Coton sur la réaction Halphen.

Και αὐτὰ ἔτι τὰ ταγγὰ βαμβακέλαια δεικνύουσι τὴν ἀντίδρασιν Halphen θετικὴν, τοῦθ' ὅπερ ἐπεβεβαιώθη ὑπὸ τοῦ Wauters καὶ Halphen, οἱ ὅποιοι ἡμφεσβήτησαν τὸ ὑπὸ τοῦ Sprinkmeyer παρατηρηθέν, ὅτι τὰ ταγγὰ βαμβακέλαια δὲν ἐπιδρῶσι πλέον ἐπὶ τοῦ ἀντιδραστήριου τούτου. Μάλιστα ὁ Lussigny καὶ Halphen ἀναφέρουσι περίπτωσιν καθ' ἣν ἐξετάσαντες βαμβακέλαιον διατηρηθὲν ἐπὶ δεκαετίαν εἰς τὸ διάχυτον φῶς καὶ ἐν ἀπελῶς κλειομένη φιάλῃ παρετήρησαν ὅτι τοῦτο διὰ τοῦ ἀντιδραστήριου Halphen παρέσχεν ἔντονον καρμινέρυθρον χροιάν, ἂν καὶ τὸ περι οὗ πρόκειται βαμβακέλαιον ἦτο ταγγὸν καὶ ἀποκεχωρισμένον.

Κατὰ τὴν ἡμετέραν γνώμην τὸ βαμβακέλαιον, ὡς θὰ ἴδωμεν περαιτέρω, δίδει τὴν μετὰ τοῦ ἀντιδραστήριου Halphen ἀντίδρασιν μέχρις ὠρισμένου χρονικοῦ διαστήματος, μεθ' ὃ πλέον καθίσταται ἀδρανὲς ἐπὶ τούτου. Ἄτυχῶς εἶναι λίαν σπάνιον νὰ εὑρη τις πρὸς ἐξέτασιν τόσον παλαιὸν προϊόν. Ἐν τῇ ἡμετέρα περιπτώσει πρόκειται περὶ συνήθους βαμβακελαίου τοῦ ἐμπορίου, δι' ἐκθλίψεως ληφθέντος, ἀνοικτῆς κιτρινῆς χροιάς, καὶ οὗ ἡ ἀρχικὴ ὀξύτης ἦτο 0.40 ἐπὶ 100 (ὡς ἐλαϊκὸν ὄξύ), καὶ ὅπερ εἶχε παρασκευασθῆ πρὸ 14 ἐτῶν. Τὸ ἔλαιον τοῦτο μέχρι τοῦ 10ου ἔτους ἀπὸ τῆς παρασκευῆς του ἐδείκνυε τὴν ἀντίδρασιν Halphen σαφῶς θετικὴν, καίτοι εἶχε ταγγίσει καὶ ἀποχρωματισθῆ, μεθ' ὃ μετὰ τὸ 10ον ἔτος ἐδείκνυεν ἀσθενῆ ταύτην, μετὰ τὸ 12ον ἔτος ἔδιδε μόλις ἀσθενῆ ροδίνην χροιάν, καὶ μετὰ τὸ 14ον ἔτος ἔδειξε ἐντελῶς ἀρνητικὴν τὴν ἀντίδρασιν. Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἀντιδράσεως Halphen ἐχρησιμοποιήσαμεν τὸ σύνηθες πρὸς τοῦτο διάλυμα: 1 γραμμ. ραβδιομόρφου θείου εἰς 100 κυβ. ἐκ. ἀμυλικοῦ πνεύματος. 2 κυβ. ἐκ. τούτου μετ' ἴσου ὄγκου βαμβακελαίου θερμαίνονται ἐντὸς συνήθους ὕδατολούτρου· ἡ ροδίνη χροιά τῆς ἀντιδράσεως ἤρχισεν ἐμφανιζομένη μετὰ θέρμανσιν 20 λεπτῶν τῆς ὥρας, καὶ μετὰ 40 λεπτά ἐξικνεῖτο εἰς τὸ μέγιστον σημεῖον τῆς ἐντάσεώς της καθισταμένη καρμινέρυθρος. Παρατηρήσαμεν δὲ ὅτι καὶ ἡ προσθήκη βαμβακελαίου ἐντὸς ἐτέρας λιπαρῆς οὐσίας (4 ἕως 5%) ἢ καὶ ἡ ὑπαρξίς μαργαρίνης ἐκ βαμβακελαίου ἐντὸς ἐδωδύμων ἀμερικανικῶν λιπῶν εἰς μικρὰ ποσὰ ἀνευρίσεται διὰ τῆς ἀντιδράσεως Halphen, μετὰ θέρμανσιν

Ἐξέτασις	Ἀρχικοῦ βαμβακελαίου	Τοῦ αὐτοῦ βαμβακελαίου μετὰ 14 ἔτη
Εἰδικὸν βάρος εἰς 25° . . . . .	0,927	0,9815
Δείκτης διαθλάσεως εἰς 40° . . . .	1,4742	1,4715
Ἀριθμὸς ἰωδίου (σχετικὸς) . . . .	102	52,4
— σαπωνοποιήσεως . . . . .	190	225,7
— Hehner . . . . .	93,5	94,7
Ὀξύτης (ὡς ἐλαϊκὸν ὄξύ) . . . . .	0,40%	17,20%
Θερμοθεϊκὸς ἀριθμὸς Tortelli . . .	78	—
Ἀντίδρασις Halphen . . . . .	θετικὴ	ἀρνητικὴ

ἡμισείας ὥρας ἐν τῷ ὕδατο-  
λούτρῳ· προκειμένου δὲ  
περὶ ὑπάρξεως ἐλαχίστης  
ποσότητος βαμβακελαίου ἢ  
μαργαρίνης ἐκ τούτου, τὸ  
ὕγρὸν ἐδείκνυε ροδίνον  
διχροϊσμόν, ὁρῶμενον ἄνω-  
θεν κατὰ τὸν ἐπιμήκη  
ἄξονα τοῦ σωλῆνος.

Ἡ χημικὴ ἐξέτασις τοῦ  
περὶ οὗ πρόκειται παλαιοῦ  
βαμβακελαίου, οὗ μικρὰν  
σχετικῶς ποσότητα εἶχομεν

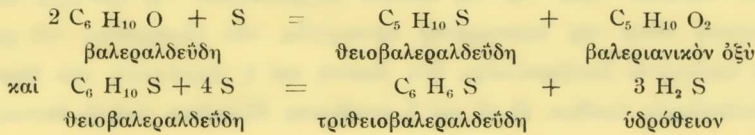
εἰς τὴν διάθεσίν μας, ἔδειξε τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα ἐν σχέσει πρὸς τὸ ἀρχικῶς ἐξετασθὲν ἔλαιον:

Τὸ ἀνωτέρω παλαιὸν βαμβακέλαιον εἶχε σχεδὸν ἀποχρωσθῆ, παρουσίαζε πυκνόρρευ-

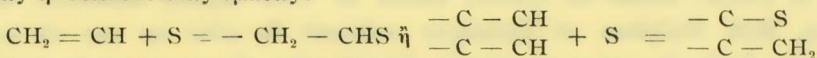


στον σύστασιν και όσμήν ταγγίσαντος έλαιού, έν γένει δέ ειχε προσλάβει τήν όψιν τών ήμιξη-  
 ραινομένων έλαιών, ένψ τó αρχικώς έξετασθέν ήτο λεπτόρρευστον και ειχε τās φυσικās ιδιό-  
 τητος τού συνήθους βαμβακελαίου· ειχόμεν δέ διατηρήσει τούτο έντός συνήθους μετά πάμα-  
 τος έκ φελλού λευκής φιάλης, εύρισκομένης καθ' όλον τó μικρόν χρονικόν διάστημα υπό τήν  
 επίδρασιν τού διαχύτου φωτός τού έργαστηρίου.

Τó καθ' ήμας μετά τήν άνωτέρω έξέτασιν τού περι ού πρόκειται βαμβακελαίου  
 καθίσταται άπαράδεκτος ή γνώμη τών Halphen και Lussigny ότι τά παλαιά και  
 ταγγά καταστάντα βαμβακέλαια δεικνύουσι θετικήν τήν αντίδρασιν, πιστεύομεν δ' ότι  
 τó βαμβακέλαιον διατηρεϊ τήν ιδιότητα ταύτην μέχρις ώρισμένου—μακροϋ όπωσδή-  
 ποτε — χρονικού διαστήματος, μετά παρέλευσιν τού όποίου αποβάλλει ταύτην έντε-  
 λώς φαίνεται προσέτι ότι τó φαινόμενον τούτο έπέρχεται βαθμιαίως τῆ επίδράσει  
 τού φωτός και τού όξυγόνου τού άέρος και εις έποχήν, καθ' ήν παρατηρεϊται λίαν  
 προηγημένη διάσπασις τών γλυκεριδίων αυτου. Έν τῆ βιβλιογραφία δέν άνεϋρομέν  
 που άναγραφόμενον έν και μετά πόσον χρονικόν διάστημα άκριβώς παύει τó έλαιον  
 τούτο νά δεικνύη θετικήν τήν αντίδρασιν Halphen. Έπί δέ τῆς άναφερομένης περι-  
 πτώσεως τó έλαιον άρχεται καθιστάμενόν πως άδρανές έναντι τού αντιδραστηρίου  
 Halphen μετά τó 11ον έτος, μετά δέ παρέλευσιν 14 έτών από τῆς παρασκευῆς του  
 και άφοϋ ή όξύτης αυτου έγένετο 45<sup>άκις</sup> μεγαλυτέρα τῆς αρχικῆς έπαυσε νά δεικνύη  
 τήν αντίδρασιν ταύτην. Παρά δέ τήν ύφισταμένην διαφωνίαν μεταξϋ τών διαφόρων  
 έπιστημόνων περι τού αίτιου τῆς παραγωγῆς τῆς έρυθρῆς χροιᾶς τού βαμβακελαίου  
 κατά τήν αντίδρασιν Halphen, φαίνεται ήμιν μάλλον πιθανόν ότι ή όμάς τού θειαν-  
 θρακυλίου — CS —, ήτις ώς άπεδείχθη υπό τού Kattermann και άλλων άνήκει εις  
 τās χρωμοφόρους όμάδας, όταν ένοϋται μετά τών άχρόων άρωματικῶν άλδεϋδῶν  
 παράγει κυανᾶς ή πρασίνας έντόνους χρώσεις. Η δέ μετά τού θείου θέρμανσις τών  
 άλδεϋδῶν παράγει ώσάυτως κιτρινεϋθρους ή καστανεϋθρους, ιδίως δέ παρατηρεϊ-  
 ται τούτο προκειμένου περι βαλεραλδεϋδῆς και ισοβουτυραλδεϋδῆς :



Διά τούτο ό Raikow ύπεστήριξεν ότι κατά τήν αντίδρασιν τού Halphen  
 πρέπει νά παραδεχθώμεν ότι ή παραγωγή τῆς έρυθρῆς χροιᾶς όφείλεται εις θειοαλ-  
 δεϋδικᾶς ή θειοκετονικᾶς όμάδας :



Έπειδή δέ δια τήν παραγωγήν τῆς έρυθρῆς χροιᾶς κατά τήν αντίδρασιν ή πα-  
 ρουσία τού θείου μετά τού θειούχου άνθρακος είναι άπαραίτητος, ή δέ τού άρυλικού

πνεύματος μόνον υποβοηθεῖ ταύτην, ὡς πειραματικῶς ἀπεδείχθη ὑπὸ τοῦ Halphen, ἔπεται ὅτι οἰονδήποτε αἷτιον, ὅπερ ἤθελεν ἐπιδράσει, ἵνα παρακλωθῆ ἡ ἔνωσις τῆς ὁμάδος τοῦ θειανθρακυλίου πρὸς σχηματισμὸν θειαλδεϋδικῶν ἢ θειοκετονικῶν ὁμάδων, θὰ παρεμποδίσῃ τὴν ἐμφάνισιν τῆς ἐρυθρᾶς χροιάς. Ἐν δὲ τῇ ἡμετέρᾳ περιπτώσει παραδεχόμεθα ὅτι ἡ ἀναπτυχθεῖσα ἐν τῷ ἐλαίῳ μεγάλη ὀξύτης καὶ ἡ ταυτοχρόως ἐπελθοῦσα προηγμένη διάσπασις τῶν γλυκεριδίων ἀποτελοῦσι τὸ αἷτιον, ὅπερ παρεμποδίζει τὴν ἔνωσιν τῆς ὁμάδος τοῦ θειανθρακυλίου, καὶ οὕτω ἡ ἀντίδρασις ὑπῆρξεν ἀρνητικὴ ἐν τῷ ἐξετασθέντι βαμβακελαίῳ. Ἐνισχύεται δὲ τοῦτο ἔτι περισσότερο ἐκ τοῦ ὅτι ἡ ἐπὶ τοῦ βαμβακελαίου ἐπίδρασις τοῦ ἀντιδραστήριου Halphen ἤρχισε καθισταμένη ἀσθενεσττέρα βαθμιαίως καὶ ἀναλόγως τοῦ βαθμοῦ τῆς ἀναπτυχθείσης ὀξύτητος καὶ τῆς διασπάσεως τῶν γλυκεριδίων. Ὅταν δὲ τὸ ποσὸν τῶν ἐλευθέρων ὀξέων ἀνῆλθεν εἰς τὸ μέγιστον (ὡς ἐμφαίνεται καὶ ἐκ τῆς σημαντικῆς μειώσεως τοῦ σχετικοῦ ἀριθμοῦ τοῦ ἰωδίου) τότε τὸ βαμβακέλαιον ἀπέβαλεν ἐντελῶς τὴν πρὸς τὸ ἀντιδραστήριον Halphen εὐαισθησίαν αὐτοῦ.

Διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς ἡμετέρας παρατηρήσεως ἐλάβομεν βαμβακέλαιον προσφάτου παρασκευῆς, οὗ ἡ ὀξύτης ἦτο 0,70% (ὡς ἐλαϊκὸν ὀξύ), ἐν ᾧ προσεθέσαμεν ἐλαϊκὸν ὀξύ ἐλεύθερον, τόσον ὥστε ἡ ὀξύτης αὐτοῦ νὰ ἐξικνῆται εἰς 17,2%, καὶ ἐξετελέσαμεν τὴν ἀντίδρασιν Halphen μετὰ τοῦ ἐλαίου τούτου εἰς δύο σωλῆνας, ἐξ ὧν εἰς μὲν τὸν ἓνα ἐθέσαμεν ἀντιδραστήριον Halphen καὶ βαμβακέλαιον, εἰς δὲ τὸν ἕτερον σὺν τούτοις καὶ γλυκερίνην, καὶ παρατηρήσαμεν ὅτι μετὰ 20 λεπτὰ ἤρχισεν ἐμφανιζομένη εἰς ἀμφοτέρους τοὺς σωλῆνας ἡ καρμινέρυθρος χροιά τῆς ἀντιδράσεως Halphen, ἐξ οὗ συνηγάζομεν ὅτι δὲν εἶνε μόνον ἡ μεγάλη ὀξύτης, ἣτις καθιστᾷ τὴν ἀντίδρασιν Halphen ἀρνητικὴν, ἀλλὰ καὶ ἡ βαθμιαίως ἐπερχομένη διάσπασις τῶν γλυκεριδίων αὐτοῦ· ἐπιβεβαιοῦται δὲ τοῦτο καὶ ἐκ τῶν ἐν τῷ τυφλῷ πειράματι γενομένων, ἐν ᾧ καίτοι ὡς ἐκ τοῦ προστεθέντος ἐν τῷ ἐλαίῳ ἐλαϊκοῦ ὀξέος ἡ ὀξύτης ἦτο μεγάλη καὶ παρομοία πρὸς τὴν τοῦ παλαιοῦ βαμβακελαίου τῆς ἡμετέρας περιπτώσεως, ἐν τούτοις λόγῳ τῆς ὑφισταμένης λειτουργίας τῶν γλυκεριδίων τοῦ χρησιμοπονηθέντος προσφάτου βαμβακελαίου, ἦτο ἐφικτὴ καὶ ἡ παραγωγή τῶν θειοκετονικῶν ἢ θειαλδεϋδικῶν ὁμάδων, ἐξ οὗ καὶ ἡ ἀντίδρασις Halphen ὑπῆρξε θετικὴ.

#### RÉSUMÉ

La réaction Halphen est considérée comme la plus caractéristique de l'huile de Coton; même les vieilles huiles de cette espèce montrent cette réaction. MM. Halphen et Lussigny relatent de plus un cas où ayant essayé une huile de coton conservée depuis plus de 10 ans à la lumière diffuse et dans une bouteille mal close, ils purent constater qu'il se produisait encore une intense coloration rouge carmin, bien que l'huile essayée



