

τέλος δὲ τὸ μοτίβον τοῦ ὄρκου τῆς Ἀρτέμιδος καὶ ἡ μίμησις αὐτοῦ ὑπὸ τοῦ Καλλιμάχου. Ἡ ἐξέτασις τῶν στοιχείων τούτων δεικνύει ὅτι τὸ ἀπόσπασμα δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀνήκη εἰς τὸν Ἀλκαῖον, ὡς παραδέχονται οἱ ἐκδότες αὐτοῦ, ἀλλ' οὔτε εἰς τὴν Σαπφῶ, ὡς παραδέχεται ὁ Treu. Τὸ ἀπόσπασμα πρέπει νὰ εἶναι ποιητοῦ, ὁ ὁποῖος εἶχε σχέσιν πρὸς τὴν αἰολικὴν ποίησιν, δὲν ἦτο μέγας ἢ πολὺ γνωστὸς εἰς τὴν Ἑλλάδα, ἔγραψε δὲ τὸν ὕμνον διὰ τὴν ἑορτὴν τόπου, τοῦ ὁποῖου ἡ κυρία θεότης, ἡ Ἄρτεμις, ἀπετέλει συνδυασμὸν τῆς ἑλληνικῆς Ἀρτέμιδος καὶ τῆς μικρασιατικῆς μεγάλης θεᾶς.

Ἡ ἐξέτασις τοῦ χωρίου τοῦ Φιλοστράτου, *Τὰ εἰς τὸν Τυανέα Ἀπολλώνιον* I 30, εἰς τὸ τρίτον μέρος τῆς ἐργασίας, δὲν ἀφήνει καμμίαν ἀμφιβολίαν ὅτι ποιητῆς τοῦ ὕμνου, ἐκ τοῦ ὁποῖου προέρχεται τὸ ἀπόσπασμα, ὑπῆρξεν ἡ ἐκ Παμφυλίας ποιήτρια Δαμοφύλη, σύγχρονος καὶ ὁμότεχος τῆς Σαπφούς καὶ ὅτι τὸ ἀπόσπασμα προέρχεται ἀπὸ ὕμνον εἰς τὴν Περγαίαν Ἄρτεμιν, ψαλέντα εἰς τὴν Πέργην κατὰ τινὰ τῶν ἐτησίων πανηγύρεων, περὶ τῶν ὁποίων ἀναφέρει ὁ Στράβων.

Ἡ Δαμοφύλη, ἡ ὁποία μέχρι τοῦδε ἦτο ἀπλοῦν ὄνομα διὰ τὴν ἱστορίαν τῆς ἀρχαίας ἑλληνικῆς ποιήσεως, εἰσέρχεται ἤδη μὲ ἔργον καὶ οὕτω προστίθεται εἰς ἐπιπλέον γνωστὸς εἰς τὴν ἱστορίαν αὐτήν. Τὸ ἀπόσπασμα περιέχει ἀρκετὰ στοιχεῖα πρὸς σχηματισμὸν σαφοῦς ἰδέας τοῦ τρόπου, κατὰ τὸν ὁποῖον εἰργάζετο ἡ Δαμοφύλη κατὰ τὴν σύνθεσιν τῶν ὕμνων αὐτῆς. Οἱ ὕμνοι τῆς Δαμοφύλης εἰς τὴν Περγαίαν Ἄρτεμιν θὰ ἀπετέλεσαν κάποτε συλλογὴν ὑπὸ τὴν ἐπιγραφὴν *Τὰ εἰς Ἄρτεμιν*. Ἡ σχέσις τῆς Δαμοφύλης πρὸς τὴν αἰολικὴν ποίησιν, τὸ γεγονός ὅτι ἔγραψε καὶ ἄλλα ποιήματα, ἐρωτικά, πλὴν τῶν ὕμνων καὶ ἡ ἀδυναμία τῆς φιλολογίας νὰ ἀποδώσῃ μετὰ βεβαιότητος αἰολικὰ ἀποσπάσματα εἰς τὸν Ἀλκαῖον ἢ τὴν Σαπφῶ ὁδηγοῦν τὸν συγγραφέα τῆς ἐργασίας ταύτης νὰ ὑποθέσῃ ὅτι τοῦλάχιστον μερικὰ ἐκ τῶν ἀποσπασμάτων αὐτῶν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀνήκουν εἰς τὴν Δαμοφύλην.

Τὸ ἀπόσπασμα πλουτίζει ἢ ἐνισχύει τὰς γνώσεις ἡμῶν καὶ περὶ τῆς Περγαίας Ἀρτέμιδος καὶ τῶν σχέσεων ταύτης πρὸς τὸν ἐπίσης εἰς τὴν Πέργην λατρευόμενον Ἀπόλλωνα. Τοῦτο ἐνισχύει τὴν γνωστὴν καὶ πολὺ ἀμφισβητουμένην ὑπόθεσιν τοῦ B. Pace.

ΧΗΜΕΙΑ.— Περὶ τῶν συμπλόκων ἀλογονοξέων τοῦ ἀντιμονίου μετὰ χλωρίου καὶ βρωμίου, ὑπὸ *Κ. Ι. Ἀσκητοπούλου, Ἀνδρ. Γ. Γαληνοῦ καὶ Ἰωάνν. Μ. Τσαγκάρη**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Βέη.

Πολλὰ μέχρι σήμερον ἀναφέρονται ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ προσπάθειαι παρασκευῆς καὶ ἀπομονώσεως τῶν συμπλόκων ἀλογονοξέων τοῦ ἀντιμονίου.

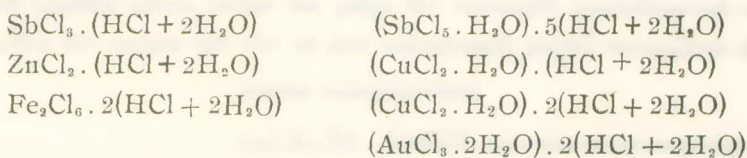
Ἦδη τῷ 1881 ὁ A. Ditte¹ σημειῖ τὴν δυνατότητα σχηματισμοῦ τῆς ἐνώσεως $2\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{HCl}$ ἢ $\text{H}_5\text{Sb}_2\text{Cl}_9$, χωρὶς νὰ περιγράψῃ τὴν μέθοδον παρασκευῆς ταύτης.

* C. J. ASKITOPOULOS, A. G. GALINOS und J. M. TSANGARIS, Über einige komplexen Halogensäuren des Antimons.

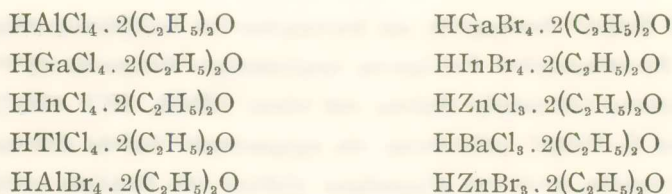
Βραδύτερον ὁ Engel² ἐπανερχεται καὶ ἐπιτυγχάνει διὰ διαβιβάσεως ρεύματος ξηροῦ ὑδροχλωρίου διὰ κεκορεσμένου διαλύματος τριχλωριούχου ἀντιμονίου εἰς 0° τὴν παραλαβὴν τῆς ἐνώσεως ὑπὸ μορφὴν ὑδρίτου, τοῦ τύπου $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Οἱ R. F. Weinland καὶ C. Feige³, μελετῶντες τὸν σχηματισμὸν διπλῶν ἀλάτων τῶν χλωριδίων τοῦ ἀντιμονίου μετὰ τῶν χλωριούχων ἀλάτων τῶν διαφόρων μετάλλων, ἀπεμόνωσαν ἐκ διαλύματος, περιέχοντος βρώμιον, ὑδροβρώμιον καὶ τριβρωμιούχον ἀντιμόνιον, κρυστάλλους ὀξέος τοῦ τύπου $\text{HSbBr}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ἀπέδωσαν δὲ τὰ σχηματισθέντα ἄλατα ὡς προερχόμενα ἐκ τῶν ὑποθετικῶν χλωροαντιμονικῶν ὀξέων H_3SbCl_6 , H_2SbCl_7 καὶ HSbCl_8 , ἅτινα προκύπτουν ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν ὀρθο-, πυρο- καὶ μετα-ἀντιμονικῶν ὀξέων δι' ἀντικαταστάσεως τῶν ἀτόμων ὀξυγόνου αὐτῶν ὑπὸ χλωρίου. Ὁ αὐτὸς ἐρευνητὴς μετὰ τοῦ H. Schmidt⁴ παρεσκεύασεν ἄλατα χλωροαντιμονικῶν ὀξέων μετὰ πυριδίνης, ὡς $\text{H}_2\text{SbCl}_6 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ καὶ $\text{H}_3\text{SbCl}_6 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Τέλος ὁ E. P. White⁵ ἀπεμόνωσε τὸ μετὰ κινίνης ἄλας τοῦ ὀξέος H_2SbBr_5 .

Ἐν συνεχείᾳ προηγηθεισῶν ἀνακοινώσεων τοῦ ἐνὸς ἐξ ἡμῶν ἐπὶ τῆς παρασκευῆς σειρᾶς ὄλης ἀλογονοξέων διαφόρων μετάλλων ὑπὸ τὴν μορφὴν ἀλατοειδῶν ἐνώσεων αὐτῶν μετὰ τοῦ διαιθυλαιθέρος⁶ ἐπεζητήσαμεν καὶ τὴν παρασκευὴν τῶν συμπλόκων ἀλογονοξέων τοῦ ἀντιμονίου καὶ ἐπετύχομεν τὴν ὑπὸ τὴν μορφὴν ταύτην ἀπομόνωσιν καὶ μελέτην τῶν τετραχλωροαντιμονικοῦ ὀξέος, $\text{HSbCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, καὶ τετραβρωμιοαντιμονικοῦ ὀξέος, $\text{HSbBr}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Ἡ μέθοδος παρασκευῆς καὶ αἱ ιδιότητες τῶν ὀξέων αὐτῶν περιγράφονται εἰς τὸ πειραματικὸν μέρος τῆς παρούσης ἐργασίας.

Ὁ Engel¹, τῷ 1889, ἐπιτυχῶν τὴν παρασκευὴν σειρᾶς ὄλης χλωριούχων ἀλάτων διαφόρων μετάλλων, εἰς τὰ ὁποῖα συνεκρατοῦντο τόσον μόρια ὑδροχλωρίου ὅσον καὶ μόρια ὕδατος εἰς ὠρισμένην ἀναλογίαν, παρεδέχθη ὅτι τὰ ἄλατα ταῦτα προκύπτουν διὰ προσθήκης εἰς τὸ μόριον τοῦ βασικοῦ ἁλατος, μορίων ὑδρίτου τοῦ ὑδροχλωρίου, σταθερᾶς πάντοτε συνθέσεως, τοῦ τύπου $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Τὰς ἐνώσεις ταύτας, τρεῖς τῶν ὁποίων ἦσαν προηγουμένως γνωσταὶ ἐξ ἀνακοινώσεων τῶν Ditte, R. Weber καὶ M. Thomsen, ἐκάλεσε «chlorhydrates de chlorures» καὶ ἀπέδωσε διὰ τῶν ἐξῆς τύπων:



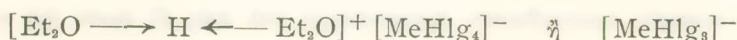
Εἶναι ἀξιοσημείωτον, ὅτι εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων τῶν ὑφ' ἡμῶν παρασκευασθέντων συμπλόκων μεταλλοαλογονοξέων ἐμφανίζεται τὸ ὑπὸ τοῦ Engel παρατηρηθὲν σύμπλεγμα τοῦ ὑδρίτου τοῦ ὑδροχλωρίου, $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, ὑπὸ τὴν μορφὴν ἀντιστοίχου μετὰ τοῦ διαιθυλαιθέρος ἀλατοειδοῦς ἐνώσεως:



Ὑπὸ τὸ πρίσμα τῶν σημερινῶν ἀντιλήψεων ἐπὶ τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι εἰς τὸν κατὰ Engel ὑδρίτην τοῦ ὑδροχλωρίου τὸ ἰὸν ὑδρογόνου σχηματίζει γέφυραν δι' ἧς συγκρατοῦνται τὰ δύο μόρια ὕδατος:

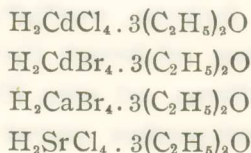


ἀντιστοίχως δέ, προκειμένου περὶ συγκρατήσεως δύο μορίων διαιθυλαιθέρος, ὅτι τὸ ἰὸν ὑδρογόνου τοῦ μονοβασικοῦ συμπλόκου ἀλογονοξέος παρεντίθεται ὡς γέφυρα μεταξὺ τῶν δύο μορίων τοῦ αἰθέρος, σταθεροποιουμένου οὕτω τοῦ ἐλευθέρου ἀλογονοξέος:



Οὕτω δύναται ἀβιάστως νὰ ἐρμηνευθῇ ἡ σταθεροποίησις τῶν ἐλευθέρων συμπλόκων ἀλογονοξέων, τὰ ὅποια κατ' οὐδένα ἄλλον τρόπον κατωρθώθη νὰ ἀπομονωθῶν, καὶ ἡ ἐκδήλωσις τῶν ἐκ τῆς ιδιότητος ἀκριβῶς αὐτῶν ὡς ἐλευθέρων ὀξέων προερχομένων ιδιοτήτων. Διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους τῆς ἐνώσεως ἐντὸς διαλύματος αὐτῆς ἐν νιτροβενζολίῳ εὐρέθη τοῦτο ἴσον πρὸς τὸ ἡμισυ τοῦ θεωρητικῶς ὑπολογιζομένου, ἐξ οὗ ἐνισχύεται ἡ παραδοχὴ τῆς διαστάσεως κατὰ τὸ ἀνωτέρω σχῆμα.

Ἡ ὑπὸ τῶν διβασικῶν συμπλόκων ματαλλοαλογονοξέων συγκράτησις τριῶν μορίων αἰθέρος:



δύναται ἐπίσης νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὴν δέσμευσιν διὰ γεφύρας, συντελουμένης ὑπὸ τοῦ δευτέρου ἰοντοποιησίμου ὑδρογόνου τοῦ ὀξέος, καὶ τρίτου μορίου αἰθέρος, συνδυαζομένου πρὸς ἀσύζευκτον ζεῦγος ἠλεκτρονίων ἐνὸς ἐκ τῶν δύο μορίων τοῦ αἰθέρος.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1. Τετραχλωροαντιμονικὸν ὀξύ, $\text{HSbCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Κατὰ τὴν διάλυσιν ἀνύδρου τριχλωριούχου ἀντιμονίου ἐντὸς κεκορεσμένου διαλύματος ὑδροχλωρίου εἰς ξηρὸν αἰθέρα παρατηρεῖται ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας, ἔκλυσις ἀερίου καὶ ἀποχωρισμὸς ἐλαιώδους στιβάδος χρώματος ἀνοικτῶς ὑποκιτρίνης, ἧτις βαθμῆδὸν διαυγάζεται πλήρως. Τῇ βοήθειᾳ διαχωριστικῆς χοάνης παραλαμβά-

νεται ή ελαιώδης στιβάς, άντλείται επί μακρόν δι' ύδραεραντλίας πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ μηχανικῶς συγκρατουμένου αἰθέρος καὶ ξηραίνεται ἐν κενῷ ὑπεράνω θεικου ὀξέος.

Ἡ ξηρανθεῖσα παχύρρευστος ελαιώδης οὐσία δεικνύει χρῶμα ἀσθενῶς ὑποκίτρινον, πήγνυται πρὸς λευκοκιτρίνους κρυστάλλους εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ὑγροῦ ἀέρος, ἀτμίζει ἀσθενῶς λόγῳ ὑδρολύσεως εἰς τὸν ἀέρα, ἔχει πυκνότητα 1,369 εἰς 20° καὶ διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ πρὸς ἰσχυρῶς ὄξινον διάλυμα, ἀποβάλλουσα ἐξ ὑδρολύσεως λευκὸν ἴζημα ἐξ ὀξυχλωριούχου ἀντιμονίου. Διαλύεται ἀνευ ἀποσυνθέσεως εἰς τοὺς ξηροὺς πολικοὺς ὀργανικοὺς διαλύτας, ὡς τὴν μεθυλικήν, αἰθυλικήν καὶ ἀμυλικήν ἀλκοόλην, τὴν γλυκερίνην καὶ τὸ νιτροβενζόλιον, ἐνῶ εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τοὺς μὴ πολικοὺς διαλύτας, εἰς τὸν διθειάνθρακα, τὸν τετραχλωράνθρακα, τὸ βενζόλιον, τολουόλιον, ξυλόλιον καὶ τὸν πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Ἀξιοσημεῖτος εἶναι ἡ πλήρης ἀδιαλυτότης αὐτῆς εἰς τὸν αἰθέρα καὶ τὸ χλωροφόρμιον, ἐντὸς τῶν ὁποίων διαλύεται εὐχερῶς τὸ τριχλωριούχον ἀντιμόνιον.

Τὸ τετραχλωροαντιμονικὸν ὄξυ προκαλεῖ ταχεῖαν ἐν ψυχρῷ ἐστεροποίησησιν, παραγομένων εἰς σημαντικὴν ἀπόδοσιν τῶν ὀξικου αἰθυλεστεροσ, ὀξικου ἀμυλεστεροσ καὶ βουτυρικου αἰθυλεστεροσ, ἐνῶ ἀφ' ἐτέρου προκαλεῖ τοῦτο ταχὺν πολυμερισμὸν τοῦ πινενίου ἐν ψυχρῷ.

Πρὸς πιστοποίησησιν τῆς ταυτότητος τῆς ἐνώσεως, ἐπακριβῶς ζυγισθεῖσα ἐντὸς φιαλιδίων μετ' ἐσμυρισμένου πύματος ποσότητος ἐξ αὐτῆς διαλύεται ἐντὸς ὕδατος καὶ εἰς τὸ προκυπτον διάλυμα προσδιορίζεται τὸ ὑδρογόνον ὀξυμετρικῶς, λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν καὶ τῶν ἐκ τῆς ὑδρολύσεως προκυπτόντων δύο μορίων ὑδροχλωρικου ὀξέος, τὸ ἀντιμόνιον ἰωδιομετρικῶς, τὸ χλώριον ὀγκομετρικῶς κατὰ Volhard, ὁ δὲ αἰθῆρ δι' ὑπολογισμὸν ἐκ τῆς διαφορᾶς. Ἐκ σειρᾶς ὄλης ἀναλύσεων προέκυψεν ἡ ἀναλογία :

$$H : Sb : Cl : Aιθῆρ = 1,08 : 1 : 4 : 2$$

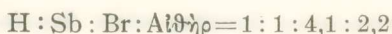
ἐκ ταύτης δὲ καὶ ὁ χημικὸς τύπος τῆς ἐνώσεως : $HSbCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

2. *Τετραβρωμοαντιμονικὸν ὄξύ*, $HSbBr_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

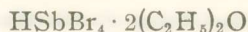
Τοῦτο παρασκευάζεται κατ' ἀνάλογον τρόπον διὰ διαλύσεως ἀνύδρου τριβρωμιούχου ἀντιμονίου ἐντὸς κεκορεσμένου διαλύματος ὑδροβρωμιου εἰς ξηρὸν αἰθέρα. Ἡ ἀποβαλλομένη ἀδιάλυτος λίαν παχύρρευστος ελαιώδης στιβάς δεικνύει, μετὰ τὴν ξήρανσιν αὐτῆς, χρῶμα σκοτεινῶς ἐρυθρόν, ἀτμίζει ἰσχυρῶς εἰς τὸν ἀέρα καὶ ἔχει δυσάρεστον ὀξεῖαν ὀσμήν. Εἰς τὸ ὕδωρ διαλύεται, ὑπὸ ὑδρόλυσιν, πρὸς λίαν ὄξινον ὑγρὸν, θολούμενον ἐκ τῆς ἀποβολῆς ὀξυβρωμιούχου ἀντιμονίου. Διαλύεται ἐπίσης, ὡς ἡ ἀντίστοιχος μετὰ χλωρίου ἔνωσις εἰς τοὺς πολικοὺς διαλύτας, ἐνῶ παραμένει ἀδιάλυτος εἰς τοὺς μὴ πολικοὺς διαλύτας.

Ἡ γενομένη κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον χημικὴ ἀνάλυσις εἰς σειρὰν δειγμάτων

πρὸς ἀνέυρεσιν τοῦ χημικοῦ τῆς ἐνώσεως τύπου, ἔδωκε τὴν ἀναλογίαν τῶν συνιστῶντων ταύτην στοιχείων :



ἔξ ἧς ἀποδεικνύεται ἡ σύνθεσις αὐτῆς ὡς ἀνταποκρινομένη πρὸς τὸν τύπον :



(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Γενικῆς Πειραματικῆς Χημείας τοῦ Ἐθνικοῦ Μετσοβίου Πολυτεχνείου).

ZUSAMMENFASSUNG

Es ist bis heute verschiedenartig versucht worden, komplexe Halogensäuren des Antimons zu isolieren. In der Literatur sind spärliche Angaben über deren Herstellung zu finden, und zwar teils in Form von Hydraten, teils in Form von Doppelsalzen oder Salzen mit organischen Basen.

In einer Reihe von Veröffentlichungen hat der Eine von uns eine Herstellungsmethode und die Eigenschaften vieler freien Halogensäuren von Metallen in Form von salzähnlichen Verbindungen mit Diäthyläther angegeben. So wird im allgemeinen, durch Einleiten von trockenem Chlor- bzw. Bromwasserstoff in eine konzentrierte Lösung des entsprechenden Metallhalogenids in wasserfreiem Äther, das Ätherat der komplexen Halogensäure als eine unlösliche ölige Schicht ausgeschieden, die nach Trocknung über Schwefelsäure im Vakuum fast analysenrein vorliegt.

Durch diese Methode wurden die Tetrachlorantimonsäure, $\text{HSbCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, und die Tetrabromantimonsäure, $\text{HSbBr}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, isoliert. Sie stellen ölige Flüssigkeiten, die erste schwach gelb, die zweite dunkelrot gefärbt, dar, die schwach an der Luft rauchen und durch Wasser zu einer stark sauer reagierenden Lösung hydrolysiert werden, wobei sich natürlich unlösliches Antimonoxychlorid bzw. -bromid ausscheidet. Die Säuren sind in trockenen polaren Lösungsmitteln löslich, in unpolaren dagegen vollkommen unlöslich. Wie die anderen früher dargestellten komplexen Metallhalogensäuren, bewirken sie bei gewöhnlicher Temperatur eine rasche Esterifizierung von verschiedenen organischen Säuren mit Alkoholen und eine stürmische Polymerisierung des Styrols und des Pinens.

Es wurde versucht, die Stabilität der freien einbasischen Metallhalogensäuren von der allgemeinen Formel $\text{H}[\text{MeHlg}_4] \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ oder $\text{H}_2[\text{MeHlg}_3] \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ durch die Annahme zu erklären, dass das Wasserstoffion der komplexen Säure eine Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Äthermolekülen bildet. Die entsprechenden zweibasischen Halogensäuren, die gewöhnlich drei Moleküle Äther festhalten, können durch eine zweite durch das zweite Wasserstoffion bewirkte Brücke ein drittes Molekül Äther verbinden, wobei das ganze Gebilde stabilisiert und isolierungsfähig wird.

(Chemisches Laboratorium der Nationalen Technischen Hochschule, Athen).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *Ann. Chim. Phys.* **5**, 1881, 22, 557.
2. *Ann. Chim. Phys.* **6**, 1889, 17, 373.
3. *Ber.* **36**, 1903, 244.
4. *Ber.* **38**, 1905, 1080.
5. *J. Amer. pharm. Assoc.* **30**, 1941, 156.
6. E. WIBERG, M. SCHMIDT, A. GALINOS, *Ztschr. f. Angew. Chemie*, **15**, 1954, 443.
7. ΑΝΔΡ. ΓΑΛΗΝΟΥ, Περί μεταλλοαλογονοξέων τινῶν. *Διατριβή ἐπὶ διδασκαλίᾳ*. Ἀθήναι, 1955.

ΧΗΜΕΙΑ.— Περὶ τοῦ πολυμερισμοῦ τοῦ πινενίου ὑπὸ τοῦ τριχλωριούχου ἀντιμονίου καὶ τοῦ τετραχλωροαντιμονικοῦ ὀξέος, ὑπὸ Ἀνδρ. Γαληνοῦ καὶ Ἰωάνν. Τσαγκαρή*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Βέη.

Εἰς διεξοδικήν μελέτην ἐπὶ τοῦ πολυμερισμοῦ τοῦ πινενίου τῇ ἐπενεργείᾳ διαφόρων καταλυτῶν τύπου Friedel-Grafts, οἱ W. J. Robert, καὶ A. R. Day¹ ἐχρησιμοποίησαν καὶ τὸ τριχλωριούχον ἀντιμόνιον εἰς διάλυμα 50% πινενίου ἐντὸς τολουολίου, παρουσίᾳ τοῦ καταλύτου εἰς ἀναλογία 5% ἐπὶ τοῦ πινενίου καὶ εἰς θερμοκρασίαν 40-50°. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ταύτην παρήχθη ἐλαχίστη ποσότης στερεοῦ πολυμερισμένου προϊόντος 0,2%.

Πρὸς διαπίστωσιν τῆς καταλυτικῆς ἐνεργείας τῶν ὑφ' ἡμῶν παρασκευασθέντων ἐλευθέρων ἀλογονοξέων τῶν διαφόρων μετάλλων, ἐδοκιμάσθη συγκριτικῶς ἡ ἐπίδρασις τοῦ τετραχλωροαντιμονικοῦ ὀξέος ὑπὸ τὴν μορφήν τῆς ἀλατοειδοῦς μετ' αἰθέρος ἐνώσεως αὐτοῦ² ἀφ' ἐνός καὶ ἀφ' ἑτέρου τοῦ ἀνύδρου τριχλωριούχου ἀντιμονίου ἐπὶ τοῦ πινενίου, ἐφαρμοσθεισῶν ὑψηλοτέρων θερμοκρασιῶν. Παρομοίου περιεχομένου ἐργασία διεξήχθη μετὰ τοῦ τετραχλωροαργιλικοῦ ὀξέος ὑπὸ τοῦ ἐνός ἐξ ἡμῶν³.

Πρὸς τοῦτο ἐντὸς τριλαίμου σφαιρικῆς φιάλης συνδεδεμένης μετὰ ἀνάδευτῆρος, θερμομέτρου καὶ ψυκτῆρος, ἀνemίχθησαν 83,5 γρμ. προσφάτως ἀποσταχθέντος τερεβινθελαίου (β. ζ. 155-157°) μετὰ 10 κυβ. ἐκ. $\text{HSbCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, ἀντιστοιχοῦντα πρὸς 7,4 γρμ. SbCl_3 . Μετὰ τὴν ἀρχικὴν θέρμανσιν τοῦ μίγματος ὑπὸ ἀνάδευσιν εἰς 40°, ἡ ἀντίδρασις ἄρχεται καὶ χωρεῖ ἐξωθέρμωμς εἰς τρόπον, ὥστε ταχέως ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται ἀφ' ἐαυτῆς εἰς 110°, ἐνῶ τὸ χρῶμα τοῦ μίγματος καθίσταται καστανόχρουν. Μετὰ νέαν θέρμανσιν εἰς 130°, ἡ ἀντίδρασις καθίσταται ὀρμητικῆ, συνοδευομένη ὑπὸ ταχείας ἀνόδου τῆς θερμοκρασίας εἰς 180° καὶ ἐκλύσεως ἀτμῶν τῆς χαρακτηριστικῆς ὁσμῆς τοῦ λιμονενίου, ἐνῶ τὸ μίγμα προσλαμβάνει μέλανα χρωματισμὸν

* A. G. GALINOS und J. M. TSANGARIS, Über die Polymerisation des Pinens mittels Antimontrichlorid und Tetrachlorantimonsäure