

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. Τσαγκάρη*. 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' αἰθέρους 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 ἐξωθέρμωσις 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, συνοδευμένη 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

ἐκ τῆς ἀποβολῆς μεταλλικοῦ ἀντιμονίου ὑπὸ λεπτὸν διαμερισμὸν. Τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ὑπεβλήθη εἶτα εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν καὶ ἐλήφθησαν α) ὑγρὸν ἄχρουν, β. ζ. 165 - 190°, χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς λιμονενίου εἰς ἀπόδοσιν 25 %, β) ἔλαιον κίτρινον, ἰδιαζούσης ὀσμῆς, προφανῶς διτερπένιον, β. ζ. 300 - 330°, πυκνότητος d_4^{20} 0,9269, δείκτου διαθλάσεως $n^{20} = 1,5155$, ἰζώδους εἰς 20° ἴσου πρὸς 239,5 cent p, ἐπιφανειακῆς τάσεως εἰς 20° ἴσης πρὸς 36 dyne. cm⁻¹ εἰς ἀπόδοσιν 65 % καὶ γ) στερεὸν πολυμερὲς παραμένον εἰς τὸ δοχεῖον τῆς ἀποστάξεως, σ. τ. 76° περίπου, προφανῶς τετρατερπένιον ἢ τετραπινένιον^{4,5} ἢ τετρατερεβινθίνιον⁶ εἰς ἀπόδοσιν 10 %.

Κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ προϊόντος τῆς ἀντιδράσεως εἰς ἀκετόνην παρατηρεῖται καθίζησις μελανῆς κόνεως ἐκ μεταλλικοῦ ἀντιμονίου ἐν λεπτοῖς διαμερισμοῖς, ἐνῶ ἐν τῷ ὑγρῷ παραμένει αἰωρούμενη λεπτοτάτη κόνις, μὴ συγκρατούμενη ὑπὸ τῶν πόρων τοῦ διηθητικοῦ χάρτου. Τμῆμα τοῦ ἐναπομένου μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τῆς ἀκετόνης μετὰλλου παρουσιάζει ἐντόνως τὸ φαινόμενον Tyndall, ἐξ οὗ δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι, λόγῳ τῆς βιαιότητος τῆς ἀντιδράσεως, μέρος τοῦ ἀποβαλλομένου μεταλλικοῦ ἀντιμονίου ἔχει κολλοειδεῖς διαστάσεις. Βεβαίως τοῦτο δέον ν' ἀποδειχθῆ καὶ δι' ἄλλων πειραμάτων.

Κατὰ τὴν διεξαγωγὴν τῆς ὡς ἀνωτέρω περιγραφείσης ἀντιδράσεως ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας θερμοκρασίας, παρουσία ὅμως 10 % κατὰ βάρους ποσότητος ἀνύδρου τριχλωριούχου ἀντιμονίου ὡς καταλύτου, λαμβάνονται μὲν τὰ αὐτὰ προϊόντα, εἰς ἐλαχίστην ὅμως ἀπόδοσιν, ἐνῶ ἡ μεγαλυτέρα ποσότης τοῦ χρησιμοποιηθέντος πινενίου παραμένει ἀναλλοίωτος. Ταῦτοχρόνως εἰς τὴν ὑψηλὴν θερμοκρασίαν παρατηρεῖται ἐπὶ τῶν παρειῶν τοῦ δοχείου ὁ σχηματισμὸς στιλπνοῦ κατόπτρου ἐκ μεταλλικοῦ ἀντιμονίου, διαλυομένου εὐχερῶς εἰς τρυγικὸν ὄξύ.

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

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Untersuchung der katalytischen Wirkung der von uns dargestellten freien Metallhalogensäuren, hatten wir das Verhalten sowohl der Tetrachlorantimonsäure in Form ihres Ätherats, als auch dasjenige des wasserfreien Antimontrichlorids auf das Pinen zum Gegenstand.

Wir haben die Angaben von Roberts und Day, dass das SbCl₃ nur einen kleinen Anteil des Pinens zu einem festen Polymerisat umwandelt, bestätigen können. Die Hauptmenge des angewandten Pinens bleibt unverändert, nur in höheren Temperaturen findet eine Zersetzung des SbCl₃ unter Bildung eines blanken Antimonspiegels an den Wänden des Gefäßes statt.

Bei der Anwendung des H[SbCl₄].2(C₂H₅)₂O als Katalysators der

Polymerisation beginnt bei 40° eine exotherme Reaktion und die Temperatur der Reaktionsmischung steigt auf 110°. Bei der darauffolgenden neuen Erwärmung bis 130° gestaltet sich die Reaktion recht stürmisch und die Mischung bekommt eine schwarze Färbung, infolge der Ausscheidung von metallischem Antimon in feinverteilter Form. Ein Teil dieses Antimons hat kolloidale Dimensionen und zeigt den Tyndall-Effekt.

Das Produkt wurde destilliert, wobei a) 25% in eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Limonengeruch zwischen 165 - 190° und b) 65% in eine gelbe ölige Flüssigkeit, wahrscheinlich ein Diterpen, $d_{20}^{20} = 0.9269$, zwischen 300 - 330°, übergangen, und c) 10% als festes Polymerisat von ca. 76° Schmelzpunkt, wahrscheinlich als Tetraterpen oder Tetrapinen, zurückblieb.

(Chemisches Laboratorium der Nationalen
Technischen Hochschule, Athen).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. W. J. ROBERTS, A. R. DAY, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1950, 1226 - 30.
2. Κ. Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΣ - Α. Γ. ΓΑΛΗΝΟΣ - Ι. Μ. ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ, *Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν*, **32**, 1957, σελ. 388.
3. Ι. Α. ΜΗΛΙΩΤΗΣ, Α. Γ. ΓΑΛΗΝΟΣ, *Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν*, **31**, 1956, σελ. 218.
4. STEINKOPF und FREUND, *Ber. der Deut. Chem. Gesellschaft*, **47**, 1914, σελ. 411 - 420.
5. RIBAN, *Bull. Soc. Chim.* **37**, 1925, σελ. 1061.
6. FRANKFORTER and POPPE, *J. Am. Pharm.* **85**, 1913, σελ. 53.

ΧΗΜΕΙΑ.— Περὶ συμπλόκων τινῶν ἀλογονοξέων τοῦ μαγγανίου καὶ τοῦ σιδήρου καὶ περὶ τοῦ τριβρωμιούχου μαγγανίου, ὑπὸ Κωνστ. Ἰ. Ἀσκητοπούλου καὶ Ἀνδρ. Γρ. Γαλινοῦ*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Βέη.

Ἄλατα συμπλόκων ἀλογονοξέων εἶναι ἀπὸ μακροῦ γνωστά. Ἡ παρασκευὴ αὐτῶν δὲν παρουσιάζει ἰδιαίτερας πειραματικὰς δυσχερείας, ἐνῶ δὲ ἐξ αὐτῶν ἔτυχον ἐφαρμογῆς εἰς τὴν βιομηχανίαν καὶ τὴν ἀναλυτικὴν χημείαν.

Τῶν ἐλευθέρων τούναντίον συμπλόκων ἀλογονοξέων δὲν εἶχε μέχρι πρό τινος ἐπιτευχθῆ ἡ παρασκευὴ εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν, καίτοι πολλαὶ εἶχον καταβληθῆ πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην προσπάθειαι. Ἡ παρασκευὴ ὅμως τῶν ἐλευθέρων ὀξέων παρουσιάζει ἰδιαίτερον ἐπιστημονικὸν ἐνδιαφέρον, διότι πολλὰ ἐξ αὐτῶν ἐθεωρήθησαν ὡς ἐνδιάμεσοι βαθμίδες κατὰ τὴν πορείαν διαφόρων χημικῶν ἀντιδράσεων, ἰδίᾳ δὲ τοῦ τετραχλωροαργιλικοῦ ὀξέος, $H[AlCl_4]$, κατὰ τὰς ἀντιδράσεις Friedel-Crafts.

* C. J. ASKITOPOULOS und A. G. GALINOS, Über einige komplexen Halogensäuren des Mangans und des Eisens, und über das Mangantribromid.