

Ην παρὰ τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι δευτερογενὲς φαινόμενον: προέρχεται δ' ἐκ τοῦ μετασχηματισμοῦ τοῦ φωτονίου $2 mc^3$, ὅπερ φωτόνιον μόνον ὑπείσέρχεται εἰς τοὺς μετασχηματισμοὺς τῶν ἠλεκτρονίων πρὸς καθορισμὸν τῶν μεταξύ αὐτῶν δυνάμεων.

S U M M A R Y

The present Study being based on the mutually connected Geometry and Physics proves:

1) That electronic charge determinates the geometrical sizes of electrons as well as the radius of the electron by the relations:

$$m_0 c^2 = \frac{e_1^2}{a}$$

2) That electro-magnetic equations. MAXWELL-LORENZ by the function of Dirac $\delta(R-a)$ define the radius of electron without same being contrary to the relativity theory.

3) That photon $2 mc$ in combination with Quantum Theory determinates the force of LORENZ, while the emission or absorption of photons $h\nu$ by the electrons, is a secondary phenomenon of the photon $2 mc$ transformations.

4) That the Quantic conditions of potential contain function $\delta(R-a)$ on account of the existence of the photon Spin.

ΧΗΜΕΙΑ.—'Επὶ τοῦ πολυμερισμοῦ τοῦ πινενίου διὰ τοῦ τετραχλωραργιλλικοῦ ὀξέος ($HAICl_4$), ὑπὸ **I. A. Μηλιώτη** καὶ **A. Γρ. Γαληνοῦ***. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Πολλοὶ ἐρευνῆται ἠσχολήθησαν κατὰ τὴν τελευταίαν πενητηκονταετίαν μὲ τὸν πολυμερισμὸν τοῦ πινενίου διὰ τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου ($AlCl_3$), λαβόντες τερπένια διαφόρου βαθμοῦ πολυμερισμοῦ κατὰ διαφόρους ἑκατοστιαίας ἀναλογίας (1).

Σκοπὸς τῆς παρούσης ἐργαστηριακῆς ἐρεύνης ἦτο ὁ πολυμερισμὸς τοῦ δικυκλικοῦ τούτου τερπενίου καὶ δὴ τοῦ ἐκ τοῦ ἐγχωρίου τερεβινθελαίου λαμβανομένου, διὰ τοῦ ἐσχάτως ἀπομονωθέντος καὶ μελετηθέντος τετραχλωραργιλλικοῦ ὀξέος $HAICl_4$,

* J. A. MILIOTIS ET A. GR. GALINOS, Sur la polymérisation du pinène par l'acide tetrachloraluminique ($HAICl_4$).

$2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, τοῦ ὁποῖου ἡ καταλυτικὴ ἰκανότης εἶναι ἀσυγκρίτως μεγαλύτερα τῆς τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου, ἐν χρήσει ἄχρι τοῦδε (2).

Ἐκ προχείρων πειραμάτων παρατηρήσαμεν ὅτι πρόκειται περὶ βιαιοτάτης ἀντιδράσεως, ἰσχυρῶς ἐξωθέρμου, καθ' ἣν ἐκλύονται ἀφθονοὶ ἀτμοί, ἐν οἷς καὶ τοιοῦτοι διπεντενίου, ὅπερ σχηματίζεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν καὶ ἀποστάζει λόγῳ τῆς κατ' αὐτὴν μεγάλης ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας.

Κατόπιν μελέτης τῶν συνθηκῶν τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἐπετύχομεν τὴν ρύθμισιν αὐτῆς. Πολλὰ ἐκ τῶν δοκιμῶν ἡμῶν κατεστράφησαν, τινὰς δ' ἠναγκάσθημεν νὰ διακόψωμεν λόγῳ τοῦ βιαιοτάτου καὶ ἀποτόμως ἐκδηλουμένου ἀναβρασμοῦ, ὅστις συνοδεύει τὴν «κυριολεκτικῶς ἐκσπῶσαν» ἀντίδρασιν καθ' ἣν λαμβάνει χώραν ὁ πολυμερισμὸς τοῦ πινενίου.

Ἡ πολυμεριστικὴ αὕτη δραστηριότης τοῦ τετραχλωραργιλικοῦ ὀξέος καθιστᾷ τὴν δρᾶσιν αὐτοῦ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ στυρολίου ἔτι ἐντονωτέραν, ἐκρηκτικὴν (2).

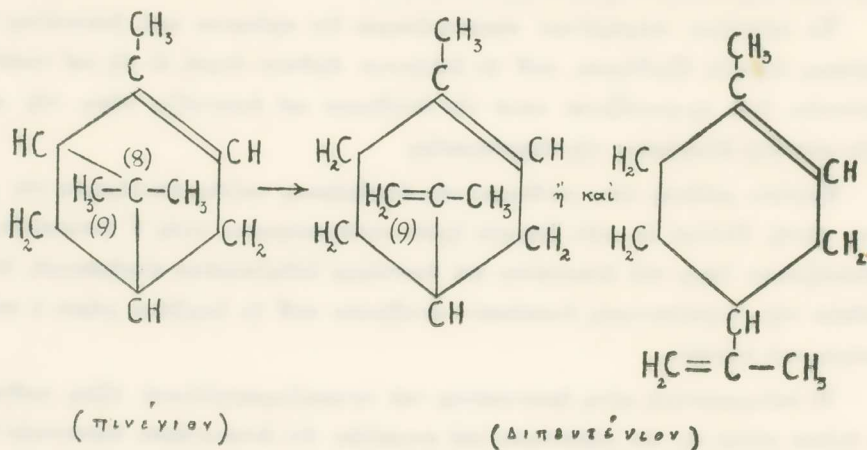
Τὸ διὰ τὸν πολυμερισμὸν τοῦ πινενίου ἀπαιτούμενον ποσοστὸν ἐκ τοῦ νέου τούτου καταλύτου εἶναι ἐλάχιστον· δὲν ὑπερβαίνει τὰ 2,2% τοῦ δρωῆτος πινενίου (ὑπολογισμὸς εἰς AlCl_3), ἐνῶ ἐκ τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου (AlCl_3), ὡς ἀναγράφεται ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ, ἀπαιτοῦνται μεγάλαι ποσότητες, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν ἐκτελέσεως τῆς ἐπὶ τοῦ πινενίου ἐπιδράσεως τοῦ καταλύτου τούτου. Οὕτω τινὲς ἐχρησιμοποίησαν 50% ἐξ αὐτοῦ τοῦ βάρους τοῦ πινενίου (3), ἄλλοι δὲ 10% (4 & 5).

Ὡς πρὸς τὸν χρόνον ὅστις ἀπαιτεῖται διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἀντιδράσεως ταύτης, ἐνῶ εἰς τὴν ὑφ' ἡμῶν μελετηθεῖσαν περίπτωσιν εἶναι ζήτημα λεπτῶν τιμῶν τῆς ὥρας, κατὰ τὰς ἐργασίας τῶν προεργασθέντων διὰ τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου ὁ χρόνος οὗτος κυμαίνεται, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν, μεταξὺ μεγάλων ὁρίων ἀπὸ 10 ὥρῶν (5) μέχρι πολλῶν ἡμερῶν (3).

Ἡ διὰ τοῦ τετραχλωραργιλικοῦ ὀξέος μετατροπὴ τοῦ πινενίου εἶναι θεωρητικὴ (100%), ἐνῶ διὰ τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου εἶναι αὕτη μερικὴ, φθάνουσα μάλιστα ὑπὸ ὠρισμένας συνθήκας τὰ 75% μόνον τοῦ ἀρχικοῦ πινενίου (5).

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ διπεντενίου δὲν καθορίζεται ποσοστὸν αὐτοῦ ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ, τινὲς μάλιστα ἐκ τῶν προεργασθέντων οὐδὲ ὁλως ἀναφέρουν περὶ αὐτοῦ, ἄλλοι δὲ θεωροῦν τὸ ἐκ τοῦ ἰσομεροῦς πρὸς τὸ πινένιον μονοκυκλικοῦ τούτου τερπενίου ποσοστὸν ὡς ἀσήμαντον (2,5). Κατὰ τὰ ἡμέτερα πειράματα ἐσχηματίσθη πάντοτε ἰκανὴ ποσότης διπεντενίου, ὑπερβάσα ἔστιν ὅτε τὰ 20% τοῦ βάρους τοῦ ἐν δρᾶσει πινενίου. Εἰς τοῦτο πιθανῶς θὰ συνετέλεσε καὶ ἡ κατ' αὐτὰ μεγάλη ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας, ἥτις εὖ νοεῖ, ὡς γνωστόν, τὸν ἰσομερισμὸν τοῦ πινενίου πρὸς διπεντένιον (6) δι' ἀποκοπῆς τῆς ἐσωτερικῆς γεφύρας, λόγῳ μεταναστεύ-

σεως ενός υδρογονατόμου εκ του ατόμου του άνθρακος «9» και δημιουργίας διπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακος «8» και «9», κατά τὰ σχήματα:



Και εις τὸ εἶδος τῶν πολυμερῶν, ὡς καὶ τὸ ἐξ αὐτῶν ποσοστὸν, ὑφίστανται διαφοραὶ μεταξύ τῶν προγενεστέρων ἐργασιῶν καὶ τῆς ἡμετέρας. Οὕτως ἐνῶ ἡμεῖς ἐλάβομεν κατὰ μέγα ποσοστὸν (75%) ἐλαιώδη πολυμερῆ καὶ μικρὰν ποσότητα στερεοῦ πολυμεροῦς (5-6%), ὡς ἐκτίθεται ἐν τῷ πειραματικῷ μέρει, οἱ προεργασθέντες ἔλαβον ἐλαιώθη πολυμερῆ εἰς μικρὰν ποσότητα 20% (4) καὶ στερεὸν πολυτερπένιον εἰς μεγάλην ποσότητα 50% (4). Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου ἐπὶ δι' ἀρωματικῶν υδρογονανθράκων ἠραιωμένου πινενίου (5) τὰ ποσοστὰ τῶν ληφθέντων πολυμερῶν ἦσαν τὰ κάτωθι (ἐπὶ τοῖς ἑκατόν):

Μέσον ἀραιώσεως	Ἐλαιώδες πολυμερὲς	Στερεὸν πολυμερὲς
Βενζόλιον	14,33	58,8
Τολουόλιον	14	59,7
Ξυλόλιον	6,17	67
Ἐξάνιον	28,7	44

Ἐκ τῶν προεκτεθέντων συνάγεται ὅτι «ἡ ἐπίδρασις τοῦ τετραχλωραργιλικοῦ ὀξέος (HAlCl₄), ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ μετὰ τοῦ αἰθέρος ἄλατος αὐτοῦ, ἐπὶ τοῦ πινενίου, γενομένη ἐξ ὅσων γνωρίζομεν, τὸ πρῶτον ὑφ' ἡμῶν, ἀποτελεῖ ἐξαιρετικῶς ἐνδιαφέρουσαν ἀντίδρασιν, ἥτις καταλλήλως ὀδηγούμενη, ὡς ἐκτίθεται ἐν τῷ πειραματικῷ μέρει, παρέχει σχεδὸν ἀκαριαίως, μετ' ἐλαχίστης ποσότητος καταλύτου καὶ μετὰ θεωρητικῶν ἀποδόσεων, ὡς πρὸς τὸ τιθέμενον ἐν δράσει πινένιον, ἐκτὸς τοῦ διπεντενίου, σχεδὸν καθ' ὁλοκληρίαν ἐλαιώδη πολυμερῆ».

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Τὸ ὑφ' ἡμῶν χρησιμοποιηθὲν πινένιον ἦτο τὸ δεξιόστροφον α-πινένιον, ὅπερ

ελήφθη δι' αποστάξεως τοῦ ἑλληνικοῦ τερεβινθελαίου τῆς πίτυος τῆς χαλεπίου (*pinus halepensis*), Σ. Ζ. 155 - 157° καὶ D 15°=0,855.

Ἡ μέθοδος τὴν ὁποίαν τελικῶς ἠκολουθήσαμεν εἶναι ἡ ἐξῆς (7): 200 γραμ. πινενίου τίθενται ἐντὸς τριλαίμου σφαιρικῆς φιάλης ἐξ ὑάλου μετ' εὐρέος ὑαλίνου σωλῆνος ἐνὸς καὶ ἡμίσεος μέτρου περίπου, ἐν εἶδει καθέτου ψυκτῆρος, ἀναδευτῆρος, θερμομέτρου ἐμβαπτιζομένου ἐν τῷ πινενίῳ καὶ μικρᾶς διαχωριστικῆς χοάνης διὰ τὴν προσθήκην τοῦ καταλύτου. Τίθεται εἰς λειτουργίαν ὁ ἀναδευτῆρ καὶ προστίθενται 8 κ. ἐκ. ἐκ τοῦ καταλύτου (D 17°-1,116) εἰς (2-3) δόσεις, ὅποτε τὸ ἄχρουν πινένιον καθίσταται ἐν ἀρχῇ κίτρινον καὶ τελικῶς ἐρυθρόν, μετὰ τινὰ δὲ λεπτὰ τῆς ὥρας ἐκσπᾶ ἢ ἀντίδρασις, συνοδευομένη ὑπὸ ἀποτόμου ἐντόνου ἀναβρασμοῦ μετ' ἀφθόνου ἐκχύσεως ἀτμῶν ἐν οἷς καὶ διπεντένιον. Τὸ τελευταῖον τοῦτο συμπυκνούμενον ἐν τῷ ψυκτικῷ συστήματι, τοῦ ὁποίου παρὰ τὸ μέγα μῆκος φθάνει μέχρι τοῦ ἀνωτάτου σημείου ἐκφεύγον ἐνίοτε εἰς τὸ περιβάλλον, ἐπαναπίπτει ἐν εἶδει ἀχρόου εὐκινήτου ὑγροῦ ἐν τῇ σφαιρικῇ φιάλῃ. Τὸ θερμομέτρον δεικνύει 200° C κατὰ τὴν ἐκσπασιν τῆς ἀντιδράσεως, κατέρχεται δὲ βραδέως μετὰ πάροδον λεπτῶν τινῶν τῆς ὥρας, ὅποτε σταματᾷ ὁ ἀναβρασμός.

Τὸ λαμβανόμενον ὑγρὸν εἶναι ἐν συνήθει θερμοκρασίᾳ ἐλαιῶδες καὶ κέκμηται ὄσμην ὑπενθυμίζουσαν λεμονέλαιον, ὀφειλομένην εἰς τὴν παρουσίαν τοῦ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν σχηματισθέντος διπεντενίου.

Μετὰ τὴν διὰ πυκνῆς ἀμμωνίας ἐξουδετέρωσίν του, τὸ καθιστάμενον κίτρινον ὑγρὸν ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν ὑπὸ συνήθη ἢ ἡλαττωμένην πίεσιν, ὅτε λαμβάνονται τὰ κάτωθι κλάσματα:

1) Ἀπὸ 172 - 179°, ὑγρὸν ἄχρουν, εὐκίνητον, D 20°=0,845, ὄσμῆς ὡς ἀπὸ λεμονίων, ἤτοι διπεντένιον (λεμονένιον) μετ' ἀποδόσεων 20% καὶ ἄνω τοῦ βάρους τοῦ ἐν δράσει πινενίου.

2) Ἀπὸ 310 - 320° (180-190°/12 mm.), ὑγρὸν ἐλαιῶδες, λεπτόρρευστον, ἄχρουν, καθιστάμενον ἐνίοτε κίτρινον μέχρις ἐρυθρωποῦ διὰ τινῶν σταγόνων ὑπερθερμαινομένων κατὰ τὴν ἀπόσταξιν, ὅταν μάλιστα γίνηται αὕτη ὑπὸ τὴν συνήθη πίεσιν, D 17°=0,925, ἤτοι διτερπένιον μετ' ἀποδόσεως 50% τοῦ βάρους τοῦ πινενίου.

3) Ἀπὸ 340 - 350° (ἄνω τῶν 210°/12 mm.), ὑγρὸν ἐλαιῶδες, λίαν πυκνόρρευστον, χρώματος ξανθοῦ μέχρις ἐρυθρωποῦ, D 17°=0,967, ἤτοι πολυτερπένιον μετ' ἀποδόσεως 25% περίπου τοῦ βάρους τοῦ πινενίου.

4) Στερεὸν ὑπόλειμμα, εὐθρυπτον ὡς τὸ κολοφώνιον, χρώματος ξανθοῦ μέχρις ἐρυθρωποῦ, Σ.Τ. 75-76°, εἰς μικρὰν ποσότητα (5-6%), ἤτοι πολυμερὲς ὡσαύτως τοῦ πινενίου, ἀναφερόμενον ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ὡς τετρατερπένιον ἢ τετραπινένιον (2 καὶ 9) ἢ τετρατερεβινθένιον (8). Τὸ σῶμα τοῦτο παραμένει ἐν τῷ ἐλαιῶδει πολυτερπενίῳ,

ὅπερ συλλέγομεν, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, ἀναπόστακτον μετὰ τὴν ἀπόσταξιν τοῦ δι-
τερπενίου.

Τὰ ἐλαιώδη πολυμερῆ ταῦτα τοῦ πινενίου ἀποτελοῦν εἴτε κεχωρισμένως εἴτε
ἐν μείγματι καθ' ὠρίσμένας ἀναλογίας ἄριστα ὑποκατάστατα τοῦ λινελαίου ἐν τῇ
κατασκευῇ τῶν ἐλαιοχρωμάτων, παρέχοντα τοιαῦτα ἐξαιρετικῆς ἐπικαλυπτικῆς ἰκα-
νότητος, ταχείας ξηράσεως καὶ στιλπνότητος.

Τὸ διπεντένιον ἢ dl-λεμονένιον (ρακεμικόν, ὀπτικῶς ἀνεργόν μείγμα τῶν
d-καὶ l-λεμονενίων χρησιμοποιεῖται, ὡς γνωστόν, ὡς διαλύτης ἐλαιορρητινῶν, κη-
ρῶν, καουτσούκ κ.ἄ. ὡς ὑποκατάστατον ἄλλων παρεμφερῶν προϊόντων.

Ἦτοι διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ νέου τούτου καταλύτου ἐπὶ τοῦ πινενίου καὶ μά-
λιστα ἐπ' αὐτοῦ τούτου τοῦ ἐλληνικοῦ τερεβινθελαίου, ὅπερ, ὡς γνωστόν, ἀποτελεῖται
ἐκ καθαροῦ σχεδὸν πινενίου (95% καὶ πλέον), ἐπιτυγχάνεται ἡ πλήρης αὐτοῦ ἀξιο-
ποίησις, ἣτις ἐνδιαφέρει τὰ μέγιστα τὰς ρητινοπαραγωγούς χώρας ἐν αἷς καὶ ἡ ἡμε-
τέρα. Γνωστοῦ δ' ἐπίσης ὄντος ὅτι ἡ ρητινοβιομηχανία ἀποτελεῖ διὰ τὴν χώραν ἡμῶν
καθαρῶς ἐθνικὴν βιομηχανίαν, ὡς χρησιμοποιοῦσα πρώτας ὕλας ἀνοκλειστικῶς ἐν τῇ
χώρᾳ εὐρισκομένας, εἰς ἣν ἀσχολοῦνται περὶ τὰ 40 ἐργοστάσια, ἔχομεν δι' ἐλπίδος ὅτι
ἡ παροῦσα ἔρευνα θέλει ἀποτελέσει ἀξιόλογον σταθμὸν ἐν τῇ ἐξελίξει αὐτῆς πρὸς τὴν
πρόοδον.

Ἡ σημασία τῆς παρούσης ἐρεῦνης δὲν περιορίζεται εἰς τὴν ἀξιοποίησιν μόνον
τοῦ πινενίου, ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, δοθέντος ὅτι τὰ ἐκ τῆς μετατροπῆς τοῦ ἐγχωρίου
τερεβινθελαίου ἢ τοῦ ἐξ αὐτοῦ πινενίου ἐπιτυγχανόμενα ἐλαιώδη πολυμερῆ δύνανται
νὰ ἀντικαταστήσουν προϊόν ἐκ τοῦ ἐξωτερικοῦ εἰσαγόμενον, τὸ λινέλαιον, ἀπαραίτητον
διὰ τὴν ἐλαιοχρωματουργίαν, ἣτις ἀκμάζει παρ' ἡμῶν.

Σημ.: Ἡ παροῦσα ἐργασία ἀφορᾷ εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν τῶν ὑφ' ἡμῶν
ἀναληφθεισῶν ἐρευνῶν ἐπὶ τοῦ πολυμερισμοῦ διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων διὰ τοῦ
τετραχλωραργιλικοῦ ὀξέος, ἐξετελέσθη δὲ ἐν τῷ Ἐμπορευματολογικῷ Ἐργαστηρίῳ
τῆς Ἀνωτάτης Σχολῆς Οἰκονομικῶν καὶ Ἐμπορικῶν Ἐπιστημῶν Ἀθηνῶν.

R É S U M É

L'objet de la présente note est l'étude de la polymérisation du pinène
de l'essence de térébenthine hellénique (pinus halepensis) par l'acide tetra-
chloraluminique, sous forme de $\text{HAlCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, isolé et étudié dernière-
ment, et dont la capacité catalytique est incomparablement supérieure à
celle du chlorure d'aluminium déjà utilisé à ce propos.

Avec des quantités minimales de ce nouveau catalyseur, par rapport
au pinène mis en œuvre, on obtient immédiatement et avec des rende-

ments théoriques, des polymères huileux en grande partie (75%) pouvant être utilisés avec succès à la place de l'huile de lin dans la fabrication des peintures à l'huile, et du dipentène (20%). C'est ce qui différencie notre travail des travaux antérieurs, faits au moyen du trichlorure d'aluminium, par lequel on n'obtenait, en majeure partie, que des polymères solides, ressemblant à la collophane.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. C.A. THOMAS, Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry. New-York 1941, p. 799.
2. E. WIBERG, M. SCHMIDT und A. GALINOS, *Angew. Chem.* **66**, 1954 Jahrb. 15, σ. 443.
3. STEINKOPF und FREUND, *Berichte der deutsche Chem. Gesellschaft* **47**, 1914, σ. 411·420.
4. KONDAKOW et SAPRIKIN, *Bull. Soc. Chim.* **37**, 1925, σ. 1045-1069.
5. M. CARMODY and W. CARMODY, *J. Am. Soc.* **59**, 1312/1937, σ. 11.
6. V. GRIGNARD, Précis de Chimie Organique. Paris, 1937 p. 154.
7. Δίπλωμα εύρεσιτεχνίας 'Υπουργείου Βιομηχανίας υπ' αριθ. 16808/4.2.1956.
8. FRANKFORTER and POPPE, *J. Amer. Pharm.* **85**, 1913, σ. 53.
9. RIBAN, *Bull. Soc. Chim.* **37**, 1925, σ. 1061.