

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation**

**Seeligmann, Franz**

**1906**

A. Bestimmungen mit dem Zimmtsäureallylester

[urn:nbn:de:bsz:31-276090](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276090)

in Alkohol jene charakteristische Fällung, wie sie bei der Isolierung des Zwischenprodukts aus dem verdickten Ester beobachtet worden war, nämlich einen Körper, der in Benzol löslich und mit Alkohol fällbar ist.

Also geht aus den eben beschriebenen Versuchen über die Einwirkung sowohl von Wärme direkt, als auch von erhitztem Lösungsmittel auf das Endprodukt hervor, dass bei beiden Operationen ein Zerfall des Endprodukts in Zwischenprodukt und monomolekularen Ester eintritt.

### **III. Aenderungen physikalischer Konstanten und fortschreitender Polymerisation beim Zimmtsäureallylester und Styrol.**

Wie ich gezeigt habe, spielt sich die Polymerisation sowohl ohne Abgabe und ohne Aufnahme irgend eines Elements als auch ohne molekulare Verschiebung ab. Es schien daher ein besonders geeigneter Fall vorzuliegen für die Verfolgung der Aenderungen einiger physikalischer Konstanten mit fortschreitender Polymerisation. Ich wählte dazu die Refraktion, das spezifische Gewicht und die Viskosität des monomolekularen Zimmtsäureallylesters und des monomolekularen Styrols.

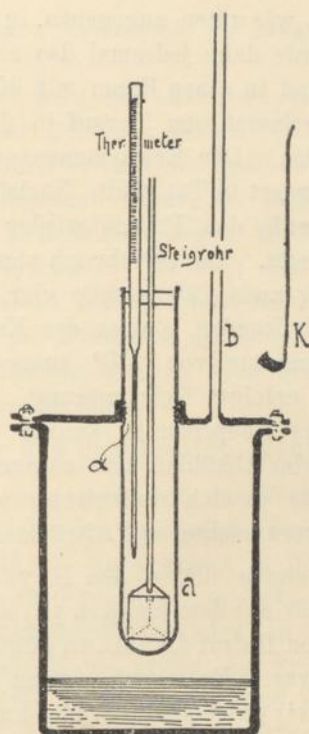
#### **A. Bestimmungen mit dem Zimmtsäureallylester.**

##### **Refraktion.**

Da einerseits der Ester im Laufe der Erwärmungen eine sehr dicke Konsistenz annimmt und deshalb durch Umschütten aus dem besonderen Erwärmungsgefäß in das zur Untersuchung dienende Prisma wesentliche Verluste eintraten, andererseits die Reinigung des Prismas mit grossen Schwierigkeiten verbunden war, so konstruierte ich einen Apparat, der gestattet, die Erwärmung im Prisma selbst vorzunehmen.

Er bestand aus einem gusseisernen Kessel mit oben abnehmbarem Deckel, der so beschaffen war, dass er mit 12 Schrauben (luftdicht durch Lederpackung) mit dem Kessel verbunden werden konnte. (vergl. Fig. 1)

Vor  
des  
Zur  
Wä  
dur  
ein  
ben  
  
ma  
(21  
ein  
vor



Figur 1.

Von den beiden Oeffnungen diente die grössere zur Aufnahme des Glasrohres *a*, die kleinere zum Aufkitten des Steigrohres *b*. Zur Aufnahme des Esters benutzte ich ein Glasprisma, dessen Wände mit Porzellankitt gedichtet waren. Um eine Verdunstung des Esters zu vermeiden, wurde das Prisma mit einem eingeschlifenen Steigrohr versehen. Als Heizflüssigkeit benutzte ich Nitrobenzol.

Die Ausführung des Versuchs gestaltete sich folgendermassen: Nachdem das Therometer in *a* konstante Temperatur ( $210^{\circ}$  C = Verdampfungstemperatur des Nitrobenzols) während einer Stunde zeigte, wurde das mit Ester gefüllte Prisma vorsichtig mittels des Kupferdrahts *K* nach *a* gebracht. Die

Erhitzung erfolgte, wie unten angegeben, in bestimmten Zeiträumen und es wurde dann jedesmal das noch heisse Prisma herausgenommen und in einen Raum mit  $20^{\circ}$  Lufttemperatur der Abkühlung überlassen, um hierauf in das Refraktometer eingesetzt zu werden. Der Erwärmungsapparat selbst blieb unterdessen unverändert in Tätigkeit. Nachdem die Messungen beendet waren, wurde das Prisma wieder der Erwärmung im Apparat ausgesetzt. So verfuhr ich viermal: es dauerte die erste Erhitzung zwei, die zweite vier, die dritte zwei, und die vierte drei Stunden, sodass der Ester insgesamt elf Stunden der Temperatur von  $210^{\circ}$  ausgesetzt war. Nach längerem Erhitzen erfolgte Gelatinierung. Die Bestimmung der Refraktion des Endprodukts konnte nicht ausgeführt werden, weil es beim Abkühlen sich zusammenzog und Risse bildete. Auch löste es sich stellenweise von der Prismenwandung ab und verursachte so Lufträume.

Zu den Messungen diente das Meyerstein'sche Refraktometer, das mir aus dem hiesigen physikalischen Institut von Herrn Geheimen Hofrat Lehmann gütigst zur Verfügung gestellt worden war. Es wurde genau nach den Vorschriften Ostwalds<sup>1)</sup> gearbeitet, die hier kurz skizziert seien.

Das Meyerstein'sche Spektrometer besteht aus einem Teilkreis, an welchem zwei Fernrohre unabhängig beweglich sind und um dessen Achsen ein zum Tragen des Prismas bestimmtes verstellbares Tischchen gleichfalls drehbar ist. Die Berichtigung des Spektrometers umfasst folgende Arbeiten:

Man richtet das Beobachtungsfernrohr gegen den Himmel und verschiebt die Okularlinse solange gegen das Fadenkreuz, bis dieses scharf sichtbar ist. Dann richtet man das Fernrohr auf einen recht scharf begrenzten, sehr entfernten Gegenstand und stellt ihn durch Bewegen des ganzen Okularrohres genau ein, sodass Bild und Fadenkreuz sich nicht gegen-

<sup>1)</sup> Ostwald-Luther, phys. chem. Messungen II. Aufl. S. 220.

einander verschieben, wenn man das Auge am Okular hin und her bewegt.

Das Fernrohr wird nun in eine Richtung mit dem Spaltrohr (Kollinator) gebracht, dessen Spalt erleuchtet wird. Man schiebt das Rohr, welches den Spalt trägt, aus oder ein, bis der Spalt vollkommen scharf im Beobachtungsfernrohr gesehen wird und sich beim Bewegen des Auges nicht gegen das Fadenkreuz verschiebt. Dadurch sind beide Fernrohre auf unendlich eingestellt. Nachdem man noch das Beobachtungsfernrohr senkrecht zur Drehachse des Instruments gestellt und die anderen Nivellierungsarbeiten nach bekannten Methoden verrichtet hat, schreitet man zur

#### Messung des brechenden Winkels $W$ .

Zu diesem Zweck stellt man das Fernrohr etwa rechtwinklig zum Spaltrohr und dreht das Tischchen solange, bis man das Spiegelbild des Spaltes erst in der einen, dann in der anderen Fläche am Fadenkreuz erblickt. — Der gefundene Winkel ergänzt dann den brechenden zu  $180^\circ$ . Oder man richtet die brechende Kante gegen das Spaltrohr und sucht mit dem Fernrohr die Bilder des Spaltes in beiden Flächen auf. Die erforderliche Drehung des Fernrohrs beträgt dann den doppelten brechenden Winkel. Meist wurde nach dieser letzteren Methode als die einfachere verfahren.

#### Die Messung der Ablenkung $\delta$

geschieht, indem man durch das Prisma das Bild des mit einfarbigem Licht beleuchteten Spaltes beobachtet und dann das Prisma etwas hin und her bewegt. Bei einer Drehung wird sich das Bild der Einfallsggeraden nähern. Man dreht in diesem Sinne weiter, indem man mit dem Fernrohr folgt, bis das Bild sich umgekehrt zu bewegen anfängt. Es ist nun bei einiger Uebung leicht, unter schwachem Hin- und Herbewegen die Lage der kleinsten Ablenkung aufzusuchen. Hierauf erfolgt Ablesung. Diese Arbeit wurde auf

beiden Seiten verrichtet und das Mittel aus den Ergebnissen ergibt die Ablenkung  $\delta$ . Hieraus berechnet sich dann nach der bekannten Formel der Brechungskoeffizient:

$$\eta = \frac{\sin \frac{1}{2} W + \delta}{\sin \frac{1}{2} W}.$$

Wenn man nach dieser Methode vorgeht und die gefundenen Werte in genannte Formel einsetzt, so ergibt sich für den Ester im natürlichen Zustand der Brechungsexponent

$$\eta = 1,530$$

(für die Natriumflamme).

Da für den Vergleich die direkt beobachteten Werte vollständig genügten, wurden nur diese bestimmt. Eine Umrechnung in absolute Werte hat um so weniger Berechtigung, weil die gefundenen Werte (ausser dem Anfangswert des Esters im natürlichen Zustande) nur relative Werte sind; denn es liegt auf der Hand, dass sie sich anders gestalten nach der Zeit der Erhitzung des Esters und nach der Glasart, worin diese vorgenommen wird<sup>1)</sup> und aus noch vielen Ursachen mehr.

In untenstehender Tabelle haben  $W$  und  $\delta$  die oben genannten Bedeutungen. Weiter sind:

$$\begin{aligned} Z &= \text{Stundenzahl der Erhitzung} \\ \left. \begin{aligned} W \alpha &= \\ \delta \alpha &= \end{aligned} \right\} \text{die Ablesungen auf der rechten,} \\ \left. \begin{aligned} W \beta &= \\ \delta \beta &= \end{aligned} \right\} \text{die Ablesungen auf der linken Skalenseite} \\ \text{und } \alpha &= \delta \alpha - \delta \beta. \end{aligned}$$

In dieser Form  $\alpha$  tritt die Aenderung am deutlichsten vor Augen. Der Prismenwinkel  $W$  blieb bei der Erwärmung konstant, wie ich mich stets überzeugte. Alle Messungen

<sup>1)</sup> s. darüber Seite 33 und Seite 42.

wur  
zur  
wer  
such  
mög

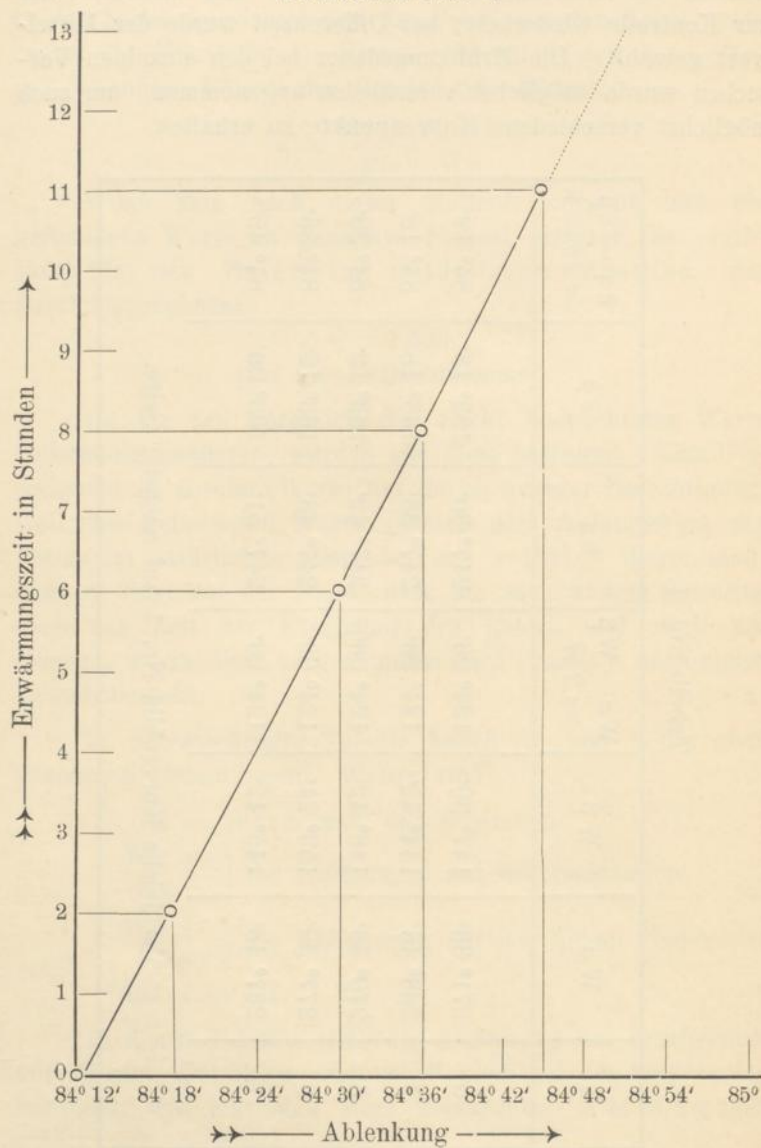
wurden bei Natriumlicht vorgenommen und mehrere Male zur Kontrolle wiederholt; bei Differenzen wurde der Mittelwert gewählt. Die Erhitzungsdauer bei den einzelnen Versuchen wurde möglichst verschieden angenommen, um auch möglichst verschiedene Kurvenpunkte zu erhalten.

Tabelle No. 1.

Z	$W_{\alpha}$	$W_{\beta}$	$\frac{W_{\alpha} - W_{\beta}}{2W}$	$\delta_{\alpha}$	$\delta_{\beta}$	$\frac{\delta_{\alpha} - \delta_{\beta}}{2\delta} = x$
0	271° 36'	147° 30'	124° 06'	247° 30'	163° 18'	84° 12'
2	268° 48'	144° 42'	124° 06'	247° 36'	163° 18'	84° 18'
6	270° 48'	146° 42'	124° 06'	247° 42'	163° 12'	84° 30'
8	277° 30'	153° 24'	124° 06'	247° 48'	163° 12'	84° 36'
11	267° 48'	145° 42'	124° 06'	247° 51'	163° 06'	84° 45'

Vergleiche Kurvenbild No. 1 auf nächster Seite.

Kurvenbild No. 1.



dem  
Ver  
ma  
gen  
mä  
St  
spe  
For  
ver

Ap  
ind  
sch  
Ap  
und  
die  
teil  
ver  
zur  
kor  
aus  
läs  
zur  
Die  
pac  
ein  
sich

sch  
leit  
anf



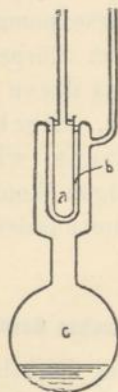
Aus der Tabelle und der Kurve lässt sich nicht nur deutlich erkennen, dass die Polymerisation des Esters eine Vergrößerung des Brechungsexponenten zur Folge hat, wie man es bereits bei anderen Körpern ähnlicher Art wahrgenommen hat, sondern dass diese Vergrößerung regelmässig verläuft, d. h. direkt proportional der Stundenzahl des Erhitzens, wie ich es ebenso für das spezifische Gewicht bestätigen konnte. So kann man den Fortschritt der Polymerisation aus der Zunahme des Brechungsvermögens ermessen.

#### Spezifisches Gewicht.

Es lag nahe, bei der Dichtbestimmung den gleichen Apparat zu benutzen, wie bei der Bestimmung des Brechungsindex. Es wurde auch mit ihm — ich will ihn zur Unterscheidung von den ausserdem zur Anwendung gelangenden Apparaten als Apparat A bezeichnen — einige Zeit gearbeitet und damit zufriedenstellende Resultate erzielt. (Vergl. die diesbezügl. Tabellen.) Indessen traten aber bald seine Nachteile hervor. Unter anderem ist es die lange Dauer, die der verhältnismässig grosse eiserne Kessel braucht, um auf die zur Verdampfung des Nitrobenzols nötige Temperatur zu kommen. Auch war jede Beobachtung während des Versuchs ausgeschlossen. Aus diesen und anderen Gründen (z. B. lästiges Abschrauben des Deckels beim Reinigen des Kessels zur Entfernung des verharzten Nitrobenzols, schwieriges Dichthalten infolge der mit der Zeit weichwerdenden Lederpackung u. s. w.) bediente ich mich zur Erhitzung des Esters einer anderen Vorrichtung, die aus Fig. 2 (Apparat B) ersichtlich ist.

In die an den aus Glas gefertigten Apparat angeschmolzene Röhre *b* wurde zwecks gleichmässigerer Wärmeleitung und besseren Wärmeschutzes Oel gegossen. Das anfangs verwendete Leinöl erwies sich als unpraktisch, da

es sich bald so dunkel färbte, dass eine Beobachtung unmöglich gemacht wurde. Es wurde daher mit dem auch beim



Apparat B.

Figur 2.

Erhitzen klarbleibenden Vaselineöl vertauscht. Der untere Teil c des Apparates war mit Asbest eingehüllt und mit der Siedeflüssigkeit (Nitrobenzol), die über freier Flamme erhitzt wurde, gefüllt.

Leider erfüllte auch diese Anordnung nicht die auf sie gesetzten Hoffnungen. Waren auch die Mängel des Apparates A beseitigt, so traten an ihre Stelle noch grössere: Die aus den gefundenen Zahlen konstruierte Kurve verlief unregelmässig, was früher nicht der Fall war (Vergl. Kurvenbild 7).

Gleichzeitig bemerkte ich, dass sich Ergebnisse beim Erhitzen in verschiedenen Apparaten nicht miteinander zur Kontrolle vergleichen liessen; Ursache hierfür war wohl die verschiedene Beschaffenheit und die dadurch bedingte Differenz in der Ausdehnung, Kapazität u. a. m. des Glases. Erst als ich mit einem einzigen Apparat die einzelnen Erhitzungsversuche vornahm, kam ich zur Erkenntnis, dass auch das den Ester enthaltende Reagensglas eine Rolle spielte. Diese Erfahrung verwertete ich bei dem letzten Apparat (C), indem

ich mir aus einem einzigen Glasrohr verschiedene Behälter zur Aufnahme des Esters blasen liess. Wenn auch dadurch die Annäherung eine bedeutend grössere wurde, zwei gänzlich übereinstimmende Resultate konnten in zwei verschiedenen Röhren aus dem gleichen Glase dennoch nicht erzielt werden.

Es mag dies daher rühren, dass es überhaupt nicht möglich ist, zwei ganz gleiche Gefässe von ganz gleichen Verhältnissen herzustellen und dieselben unter absolut gleichen Bedingungen zu erhitzen. Vielleicht übt auch die verschiedene Beschaffenheit der Glasoberfläche und ihre katalytische Wirkung dabei einen Einfluss aus im Sinne der von Krause und Viktor Meyer<sup>1)</sup> bei der Verbrennung von Knallgasgemischen beobachteten Erscheinungen.

Die Versuche wurden nun mit dem Apparat C fortgesetzt, der mit dem von Beckmann für Molekulargewichtsbestimmungen eingeführten übereinstimmt, weshalb ich auf eine Beschreibung desselben verzichte. — Als Siedemittel wurde Malonsäurediaethylester (Sp. 196<sup>o</sup>) und Benzoësäureaethylester (Sp. 219<sup>o</sup>) angewandt.

Was nun das Gefäss zur Bestimmung des spezifischen Gewichts anbelangt, so konnte ich mich, obwohl allgemein, in der diesbezüglichen Literatur, das Sprengel'sche Pyknometer, eine U-Röhre mit zwei horizontal angeschmolzenen Kapillaren, von denen die längere mit einer Marke versehen ist, dem gewöhnlichen Flaschenpyknometer zur Bestimmung der Dichte vorgezogen wird, weil es sich nicht nur durch die Genauigkeit der Messungen, sondern auch durch die damit erzielte Zeitersparnis empfiehlt, dennoch nicht zu dieser Wahl entschliessen. Denn es bietet bei zähen Substanzen, wie Brühl<sup>2)</sup> feststellt, keine Vorteile, da solche Flüssigkeiten nur langsam durch die Kapillare hindurchgehen und daher viel Zeit zur Einstellung auf die Marke verwendet werden muss.

<sup>1)</sup> Ann. 264, 113.

<sup>2)</sup> Ann. 203, 6.

Die Bestimmung geschah vielmehr in dem gewöhnlichen Flaschenpyknometer nach den Vorschriften, die Kohlrausch<sup>1)</sup> gibt. Um frei zu sein von den spezifischen Gewichtskoeffizienten des Wassers, dienten mir bei den Vergleichsversuchen stets die gleichen Temperaturen (20°).

Die Berechnung des spezifischen Gewichts wurde nach Wiedemann und Eberts<sup>2)</sup> Angaben für flüssige Körper nach folgenden Formeln ausgeführt:

Es bedeuten dabei:

Das Gewicht des leeren Pyknometers . . . . .	$P_p$
„ „ „ mit H <sub>2</sub> O gefüllten . . . . .	$P_w$
die Temperatur des Wassers . . . . .	$t_1$
das Gewicht des Pyknometers mit d. Ester . . . . .	$P_f$
die Temperatur des Esters . . . . .	$t_2$
und das Gewicht des Wassers demnach	

$$p_1 = P_w - P_p$$

das des Esters

$$P = P_f - P_p.$$

Dann ist das spezifische Gewicht in erster Annäherung:

$$s = \frac{P}{p_1}$$

Berücksichtigt man nur die Ausdehnung des Wassers und vernachlässigt diejenige des Glases und ist  $p_1$  das Gewicht des Wassers im Pyknometer bei  $t_1^\circ$ ,  $\delta_1$  das spezifische Gewicht des Wassers bei  $t_1^\circ$ , so ist das Volumen des bei  $t_1^\circ$  in dem Pyknometer enthaltenen Wassers und damit das Volumen  $v_2'$  des Gefäßes selbst

$$v_2' = \frac{p_1}{\delta_1}$$

Berücksichtigen wir die Ausdehnung des Gefäßes, dessen Material den kubischen Ausdehnungs-Koeffizienten  $3\beta$  hat, so ist das Volumen  $v_2''$  des Gefäßes bei  $t_2$ , das bei  $t_1$   $v_2'$  war:

$$v_2'' = \frac{p_1 [1 + 3\beta (t_2 - t_1)]}{\delta_1}$$

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik 1905.

<sup>2)</sup> Wiedemann und H. Ebert, Physikalisches Praktikum, Braunschweig 1904.

Das spezifische Gewicht der Substanz wird:

$$s' = \delta_1 \cdot \frac{P}{p_1} \text{ und}$$

$$s'' = \delta_1 \cdot \frac{P}{p_1} [1 + 3\beta (t_2 - t_1)]$$

Berücksichtigt man noch den Gewichtsverlust in der Luft, deren spezifisches Gewicht man  $\lambda = 0.0012$  setzt, so ist das auf Wasser von 4° bezogene spezifische Gewicht:

$$s''' = \frac{P}{v_2'} \left\{ \delta_1 - \lambda \right\} + \lambda$$

Die Versuche wurden jeweils nur bis zur äussersten Grenze des flüssigen Aggregatzustandes fortgesetzt.

Die Rechnung, die ich bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit dem unveränderten Ester ausführte, gestaltete sich also folgendermassen:

Es waren:

$$P_p = 6,8883$$

$$P_w = 13,1670$$

$$t_1 = 23^\circ$$

$$P_f = 13,5056$$

$$t_2 = 22^\circ$$

$$p_1 = P_w - P_p = 6,2787$$

$$P = P_f - P_p = 6,6173$$

$$\text{folgl. } s = \frac{P}{p_1} = 1,054 \text{ und}$$

$$\delta_1 = 0,99756$$

$$V_2' = \frac{p_1}{\delta_1} = 6,296 \text{ und}$$

$$3\beta = 0,000008$$

$$V_2 = \frac{p_1 [1 + 3\beta (t_2 - t_1)]}{\delta_1} = 6,296$$

$$\text{folgl. } s' = \frac{P}{p_1} \cdot \bar{z}_1 = 1,052 \text{ und}$$

$$\lambda = 0.0012$$

$$\text{folgl. } s''' = \frac{P}{v_2} \cdot \left\{ \bar{z}_1 - \lambda \right\} + \lambda = 1,048.$$

Das genaue spezifische Gewicht des reinen Zimmtsäureallylesters ist also

$$s''' = 1,048.$$

Man findet bei den meisten der folgenden Tabellen für den natürlichen Zustand des Esters einen anderen Wert als den obigen angegeben. Das hat seinen Grund darin, weil Ester angewendet wurde, der zwar richtige Resultate bei seiner Verbrennung ergab, aber noch nicht rein genug für physikalische Zwecke, namentlich schon in geringem Grade polymerisiert war. Indessen hat man einmal das spezifische Gewicht für ganz reinen Ester gefunden, so hat es für die Ermittlung der Zunahme des spezifischen Gewichts mit fortschreitender Polymerisation keine Nachteile, wenn man mit Estern von schon minimaler Polymerisierung, also etwas höherem spezifischem Gewicht, die Versuchsreihe beginnt.

Von den vielen Bestimmungen habe ich in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung nur die ausgeführt, welche die für die betreffenden Apparate charakteristischen Zahlenreihen und Kurven lieferten.

Für alle folgenden Versuche wurde die Temperatur 20° C gewählt.

#### a) Vorversuche mit Apparat A.

Es bedeuten:

Z = Stundenzahl der Erwärmung,

x = Gewicht des Pyknometers, gefüllt mit dem Ester in dem durch Erwärmung während der Stundenzahl Z hervorgerufenen Zustand.

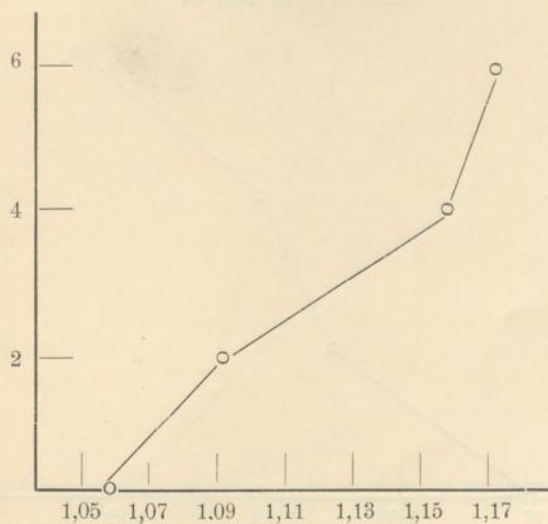
1. Zweistundenversuche.

Tabelle 2.

Gewicht des Pyknometers leer . . . . . 7,2094  
" " " mit Wasser . . . . . 11,5211  
also Wassergewicht . . . . . 4,3117  
(Erhitzungstemperatur 210°).

Z	x	s
0	11,7643	1,056
2	11,9123	1,091
4	12,2065	1,159
6	12,2592	1,171

Kurvenbild No. 2.



2. Vierstundenversuche.

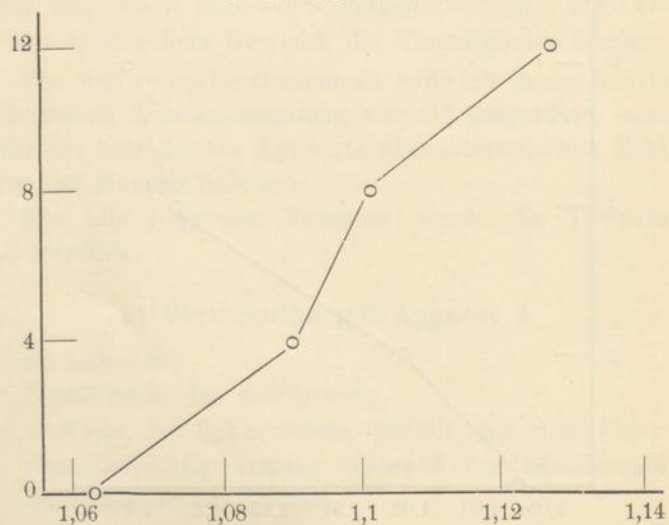
Tabelle 3.

Gewicht des Pyknometers leer . . . . .	8,4211
"    "    "    mit Wasser . . . . .	18,6040
also Wassergewicht . . . . .	10,1829

(Erhitzungstemperatur 210°).

Z	x	s
0	19,2342	1,062
4	19,5305	1,091
8	19,6466	1,102
12	19,9121	1,129

Kurvenbild No. 3.





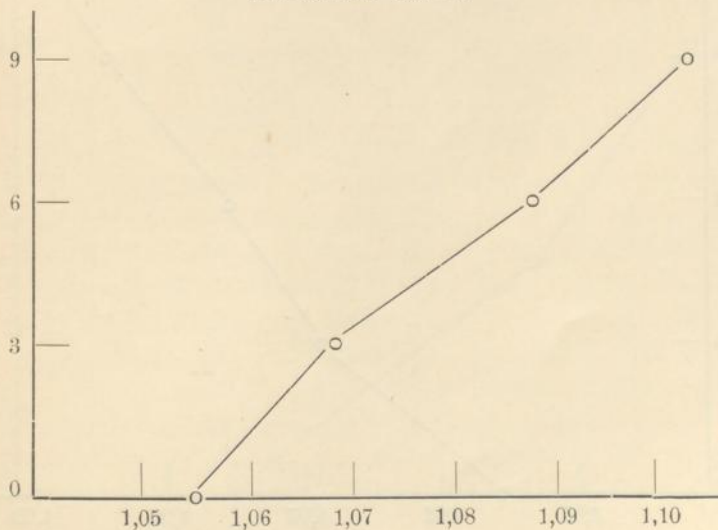
3. Dreistundenversuche.

Tabelle 4.

Gewicht des Pyknometers leer . . . . . 8,4972  
" " " mit Wasser . . . . . 18,8982  
also Wassergewicht . . . . . 10,4010  
(Erhitzungstemperatur 210°).

Z	x	s
0	19,4906	1,056
3	19,6062	1,069
6	19,8068	1,088
9	19,9740	1,104

Kurvenbild No. 4.



4. Sechsstundenversuche.

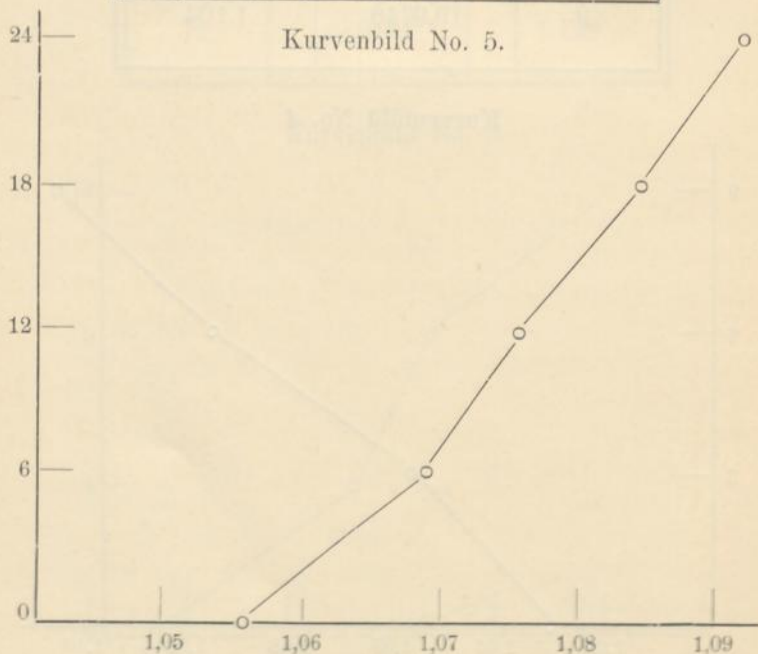
α Tabelle 5.

Gewicht des Pyknometers leer . . . . .	7,1933
"    "    "    mit Wasser . . . . .	13,7433
also Wassergewicht . . . . .	6,5500

(Erhitzungstemperatur 210°).

Z	x	s
0	14,1101	1,056
6	14,1940	1,069
12	14,2427	1,076
18	14,3043	1,086
24	14,3478	1,093

Kurvenbild No. 5.



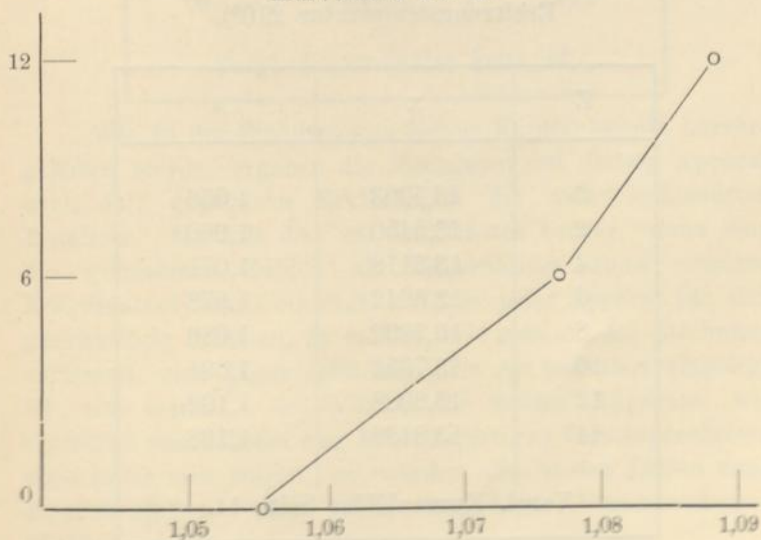
β Tabelle 6. (Analoger Versuch)

(mit anderem Apparat derselben Konstruktion).

Gewicht des Pyknometers leer . . . . . 6,8881  
" " " mit Wasser . . . . . 13,1670  
also Wassergewicht . . . . . 6,2789  
(Erhitzungstemperatur 210°)

Z	x	s
0	13,5203	1,056
6	13,6546	1,077
12	13,7845	1,089

Kurvenbild No. 6.



Aus diesen beiden Sechsstundenversuchen, bei welchen die Erhitzung in zwei verschiedenen Apparaten derselben Konstruktion vorgenommen wurde, ersieht man deutlich, dass dabei Einflüsse bis jetzt noch unbekannter Natur sich geltend machen, indem bei Versuch  $\alpha$  24 Stunden notwendig waren, um die äusserste Grenze des flüssigen Aggregatzustandes zu erreichen, bei Versuch  $\beta$  schon die Hälfte der Zeit genügte. Vor allem dürfte dabei die Natur des Glases eine verschieden beschleunigende Wirkung bedingen.

**b) Vorversuche mit Apparat B.**

5. Zweistundenversuche.

$\alpha$  Tabelle 7.

Gewicht des Pyknometers leer . . . . .	6,8883
„ „ „ mit Wasser . . . . .	13,1670
folglich Wassergewicht . . . . .	6,2787

Erhitzungstemperatur 210°).

Z	x	s
0	13,5203	1,056
2	13,5450	1,060
4	13,6118	1,071
6	13,6242	1,078
8	13,7092	1,086
10	13,7352	1,091
12	13,8088	1,102
14	13,8439	1,108

Vergl. Kurvenbilder Seite 44.

β Tabelle 8.

Gewicht des Pyknometers leer . . . . .	7,1933
„ „ „ mit Wasser . . . . .	13,7433
folglich Wassergewicht . . . . .	6,5500

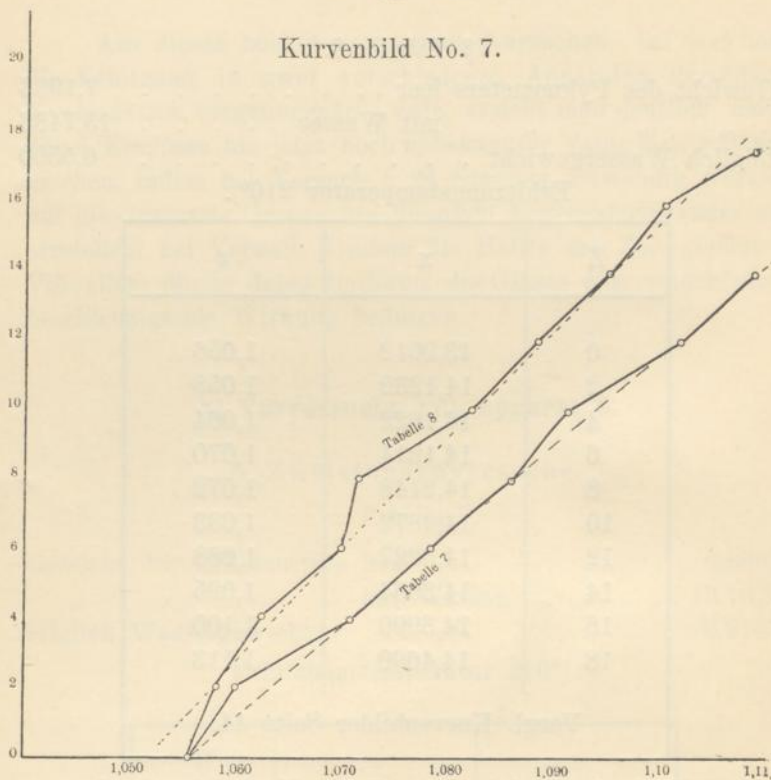
Erhitzungstemperatur 210°).

Z	x	z
0	13,9012	1,056
2	14,1232	1,058
4	14,1622	1,064
6	14,1914	1,070
8	14,2148	1,072
10	14,2872	1,083
12	14,3227	1,088
14	14,3664	1,095
16	14,3990	1,100
18	14,4690	1,113

Vergl. Kurvenbilder Seite 44.

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel bereits hervor-  
gehoben wurde, ergaben die Messungen mit diesem Apparat  
nach dort gegebenen Erklärungen die unbefriedigendsten  
Resultate. Es tritt dies am deutlichsten hervor, wenn man  
die gefundenen Zahlen als Kurvenbilder eines einzigen  
Koordinatensystems einträgt. Würde jeder Apparat für sich  
gleichmässig arbeiten, so müsste, wie man aus der Zeichnung  
entnimmt, eine Figur entstehen, wie sie punktiert eingelegt  
ist: eine Gerade. — Würden die beiden Apparate, wie  
eigentlich anzunehmen war, keine derartigen Verschiedenheiten  
auch unter sich zeigen, so würden die beiden Linien dann  
zusammenfallen. Man sieht, dass beide Voraussetzungen  
nicht eintreffen.

Kurvenbild No. 7.



Dass jedoch, wenn man mit einem und demselben Apparat, aber mit verschiedenen Reagensgläsern experimentiert, immer noch Differenzen — wenn auch in bedeutend kleinerem Masse — entstehen, sollen die folgenden Versuche in der Anordnung C lehren.

c) Versuche mit Apparat C.

6. Fünfstundenversuche.

(Siedemittel: Malonsäurediäthylester Sp. 196°)

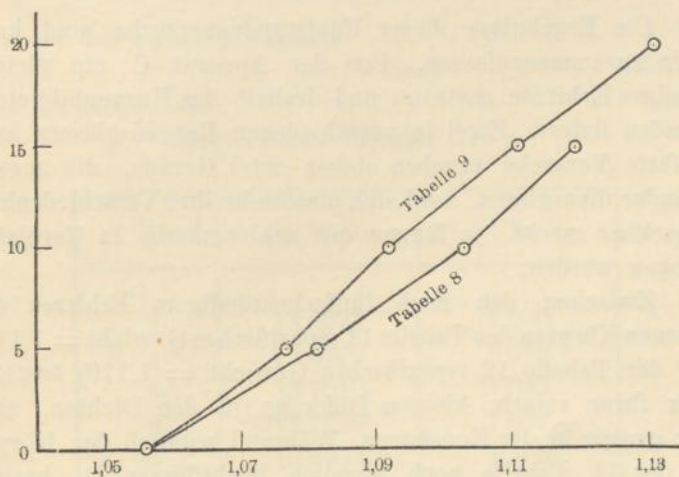
α Tabelle 9.

Gewicht des Pyknometers leer . . . . .	6,8883
"    "    "    mit Wasser . . . . .	13,1617
also Wassergewicht . . . . .	6,2787
(Erhitzungstemperatur 196°).	

Z	x	s
0	13,5190	1,056
5	13,5612	1,077
10	13,7496	1,093
15	13,8696	1,112
20 <sup>1)</sup>	x = 10,3833 x' = 13,5730	1,131

Vergleiche Kurvenbild No 8.

• Kurvenbild No. 8.



<sup>1)</sup> Für Z = 20 ist

x = Gewicht des mit Ester unvollständig gefüllten Pykn.

x' = " " " " " " " " und  
mit Wasser bis zur Marke gefüllten Pykn.

β Tabelle 10.

Gewicht des Pyknometers leer . . . . .	7,1933
„ „ „ mit Wasser . . . . .	13,743
also Wassergewicht . . . . .	6,5500

(Erhitzungstemperatur 210°)

Z	x	s
0	—	1,056
5	14,2783	1,082
10	14,4160	1,103
15	14,5208	1,119

Die Ergebnisse dieser Fünfstundenversuche sind kurz dahin zusammenzufassen, dass der Apparat C ein gleichmässiges Erhitzen gestattet und deshalb das Kurvenbild einer Geraden liefert. Zwei in verschiedenen Reagensgläsern ausgeführte Versuche ergeben daher zwei Gerade, die gegeneinander divergieren, weil sich umso mehr ihre Verschiedenheit bemerkbar macht, je länger sie zahlenmässig in Vergleich gezogen werden.

Zwischen den nach fünfzehnstündigem Erhitzen erhaltenen Körpern der Tabelle 11 (spezifisches Gewicht = 1,112) und der Tabelle 12 (spezifisches Gewicht = 1,119) besteht, trotz ihrer relativ kleinen Differenz in den Dichten, eine sehr grosse in der Konsistenz. Während nämlich der Körper aus der 11. Tabelle noch ziemlich leichtflüssig ist, besitzt derjenige aus der 12. eine solche Zähigkeit, dass es nicht möglich war, ohne Zuhilfenahme von Wärme ihn aus dem Versuchsglas in das Pyknometer zu bringen. Also mussten hier Viskositätsbestimmungen weitere Aufklärungen zeitigen.



Erhitzte man übrigens den Körper ohne Unterbrechung zwanzig Stunden lang, so war zu erwarten, dass das spezifische Gewicht ein etwas höheres wurde, wie das aus Tabelle 11 und 12 ersichtliche, da Temperaturschwankungen infolge Abkühlung bei dem öfteren Einsenken des Versuchsglases in den Apparat vermieden waren.

Diese Vermutung traf zu, denn man erhielt:

$$\begin{aligned} \text{für} \quad s &= 1,141 \\ \text{dabei war } x &= 7,7672 \\ x' &= 13,2757 \end{aligned}$$

und das Gewicht des Pyknometers leer . . . . .	6,8883
"    "    "    "    "    mit Wasser . . . . .	13,1670
also Wassergewicht . . . . .	6,2787

7. Zweistundenversuche.

Tabelle 11.

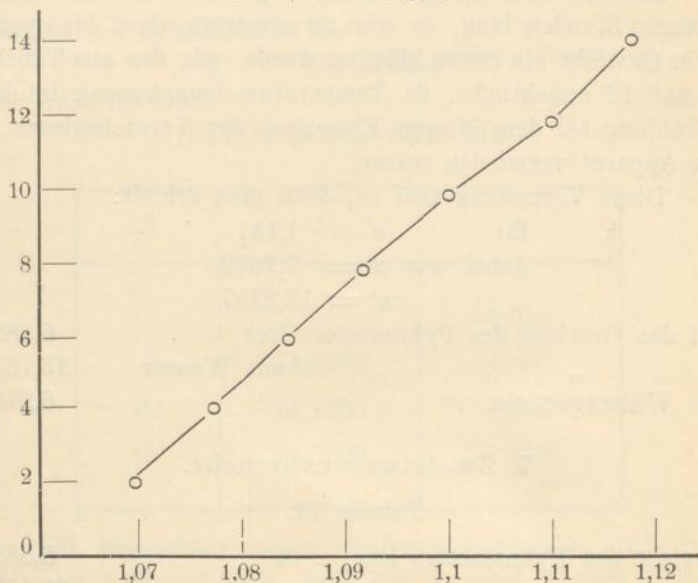
Gewicht des Pyknometers leer . . . . .	6,8883
"    "    "    "    "    mit Wasser . . . . .	13,1670
also Wassergewicht . . . . .	6,2787

(Erhitzungstemperatur 219°).

Z	x	s
2	13,6073	1,070
4	13,6579	1,078
6	13,7010	1,085
8	13,7522	1,092
10	13,8055	1,100
12	13,8578	1,110
14	13,9076	1,118

Vergleiche Kurvenbild No. 9.

Kurvenbild No. 9.



Bei diesem Versuch wurde als Siedemittel Benzoesäure-  
aethylester verwendet (Sp. 219<sup>o</sup>). Die Ergebnisse aus den  
spezifischen Gewichtsbestimmungen zeigen, dass die Dichten  
proportional mit der Erwärmung wachsen, und dass also die  
aus ihnen gezeichneten Kurvenbilder Gerade darstellen.  
Daraus ergibt sich, dass die spezifischen Gewichte  
mit der Polymerisation regelmässig steigen und  
dass die Polymerisation mit der Zeitdauer der Er-  
wärmung regelmässig wachsend erfolgt.

#### Viskosität.

Nachdem ich beobachtet hatte, dass der Ester wohl  
sein spezifisches Gewicht änderte, diese Aenderung aber in  
keinem Verhältnis stand mit derjenigen der Konsistenz, so  
führte ich auch einige Bestimmungen der Viskosität aus,  
zumal da Brühl<sup>1)</sup> schon vor längerer Zeit den Satz aufge-

<sup>1)</sup> Ber. 13, 1529.

stellt hatte, dass auch die Viskosität der Stoffe zu ihrer Konstitution in naher Beziehung stehe.

In der Tat traten auch hierbei Regelmässigkeiten hervor, die einen Schluss auf die Zunahme der Bildung eines Zwischenkörpers mit steigender Temperatur erlauben.

Dabei verzichtete ich darauf, Bestimmungen über die aus der Ausflusszeit auf Grund der Poiseul'schen Formel ermittelten inneren Reibung der Flüssigkeitsgemische auszuführen, begnügte mich vielmehr damit, die relativen Werte für die Ausflusszeiten verschiedener Flüssigkeiten in einem und demselben Apparat festzustellen, dessen Ausmessungen gerade so gewählt waren, dass sie sich den Eigenschaften der zu prüfenden Flüssigkeiten behufs bequemer Durchführung der Versuche möglichst anpassten. Die Bestimmungen sollen und können deshalb nur auf relativen Wert unter sich für Zwecke des Vergleichs Anspruch machen. Dafür aber sind sie gerade so brauchbar, wie dies die wirklichen, aus der inneren Reibung abgeleiteten Zähigkeitsgrade sein würden.

Zur Erwärmung des Esters kam Apparat C zur Verwendung, den ich für die Dichtebestimmung benutzt hatte.

Der für vergleichende Viskositätsbestimmungen am meisten verwendete Apparat ist derjenige von C. Engler<sup>1)</sup> sowohl in Folge seiner Einfachheit, als auch der Zuverlässigkeit seiner Resultate. Ich konnte denselben zu meinen Versuchen jedoch nicht verwenden, da mindestens 200 ccm des fraglichen Körpers dabei zur Untersuchung notwendig sind. Aus ähnlichem Grunde war auch das von Lunge<sup>2)</sup> für Oele von grösserer Zähigkeit empfohlene Viskosimeter nicht benutzbar.

Das Viskosimeter von Arrhenius<sup>3)</sup> passte sich meinen Zwecken am besten an. Es würde zu weit führen auf die Konstruktion dieses bekannten Apparates näher einzugehen.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 9, 189 u. Zeitschrift f. angew. Chem. 1892, 725.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, 189.

<sup>3)</sup> Phys. Pract. von Wiedemann & Ebert 1904. S. 127.

Da der Zimmtsäureallylester im unveränderten Zustand die Zähigkeit eines sehr leichtflüssigen Oeles besitzt, und nach andauernder Erwärmung — wie man während der vorhergehenden Bestimmungen zu beobachten Gelegenheit hatte — eine sehr dicke Konsistenz annimmt, so war es notwendig, für ein und dieselbe zu allen Bestimmungen benutzbare Kapillare die geeignete Temperatur ausfindig zu machen, bei welcher zum Vergleich der gefundenen Werte mit einander die Ausflusszeiten, sowohl des unveränderten, als auch des schon stark polymerisierten Esters, bestimmt werden konnten. — Die Kapillarröhre wurde so weit gewählt, dass man bei möglichst niedriger Temperatur die Ausflussgeschwindigkeit des reinen Esters noch genau bestimmen konnte. Für diese gegebene Kapillare wurde darauf die niedrigste Temperatur ermittelt, bei der eben noch eine genaue Bestimmung der Ausflussgeschwindigkeit möglich war. Denn mit steigender Temperatur sinkt die Ausflussgeschwindigkeit rapid, sodass man gut tut, sie so niedrig anzunehmen, wie es irgendwie angängig ist.

Aus den Zahlen der unten folgenden Tabelle lässt sich ein Einblick gewinnen in die Ausflusszeiten eines in der Polymerisation schon weit vorgeschrittenen Esters mit steigender Temperatur. Es wurde zu diesen Versuchen ein Zimmtsäureallylester gewählt, der dicht vor der Gelatinierung stand und dessen spezifisches Gewicht 1,100 betrug (vgl. Tabelle 13).

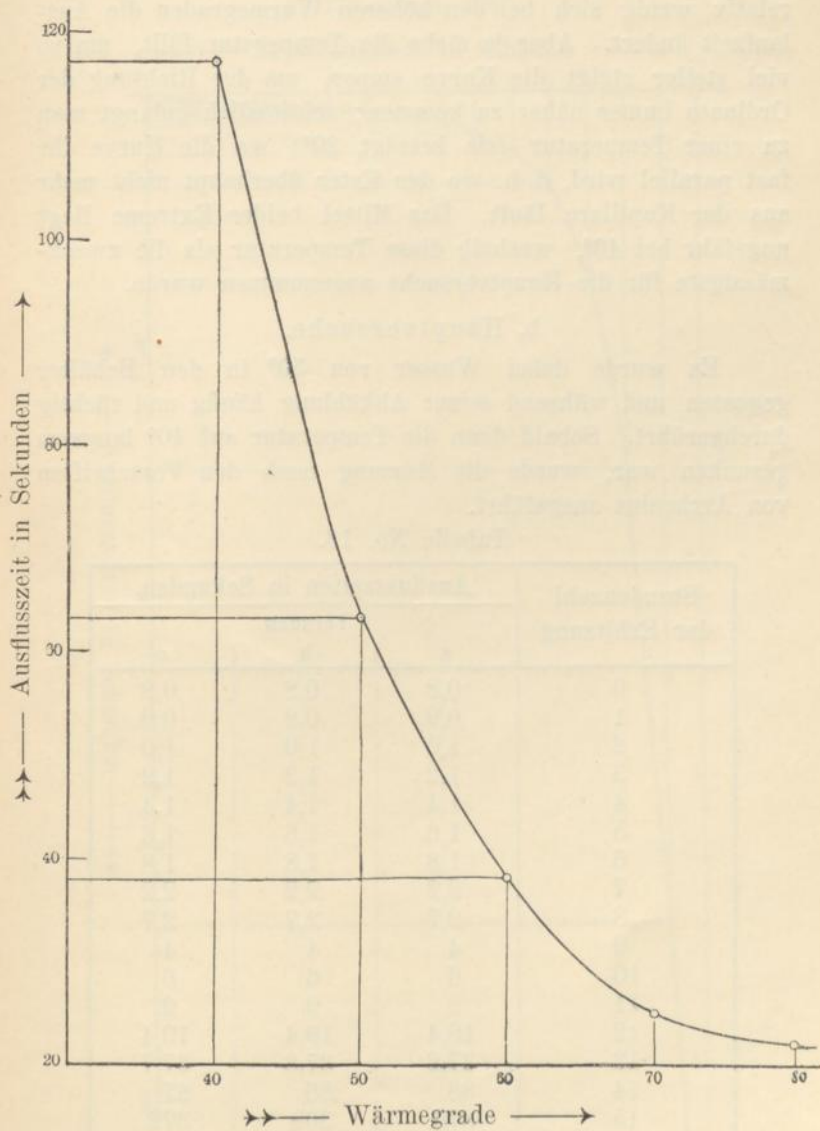
Tabelle No. 12.

Temperatur im Wasserbehälter	Ausflusszeit in Sekunden.		
	Versuch		
	a	b	c
80°	22	21	21
70°	26	25	25
60°	38	38	38
50°	64	63	62
40°	117	117	117

Vergleiche Kurvenbild No. 10.

Ausflusszeit in Sekunden

Kurvenbild No. 10.



4\*

Man sieht ohne weiteres aus dem Kurvenbild, wie relativ wenig sich bei den höheren Wärmegraden die Auslaufzeit ändert. Aber je mehr die Temperatur fällt, um so viel steiler steigt die Kurve empor, um der Richtung der Ordinate immer näher zu kommen; schliesslich gelangt man zu einer Temperatur (sie beträgt  $20^{\circ}$ ) wo die Kurve ihr fast parallel wird, d. h. wo der Ester überhaupt nicht mehr aus der Kapillare läuft. Das Mittel beider Extreme liegt ungefähr bei  $40^{\circ}$ , weshalb diese Temperatur als die zweckmässigste für die Hauptversuche angenommen wurde.

b. Hauptversuche.

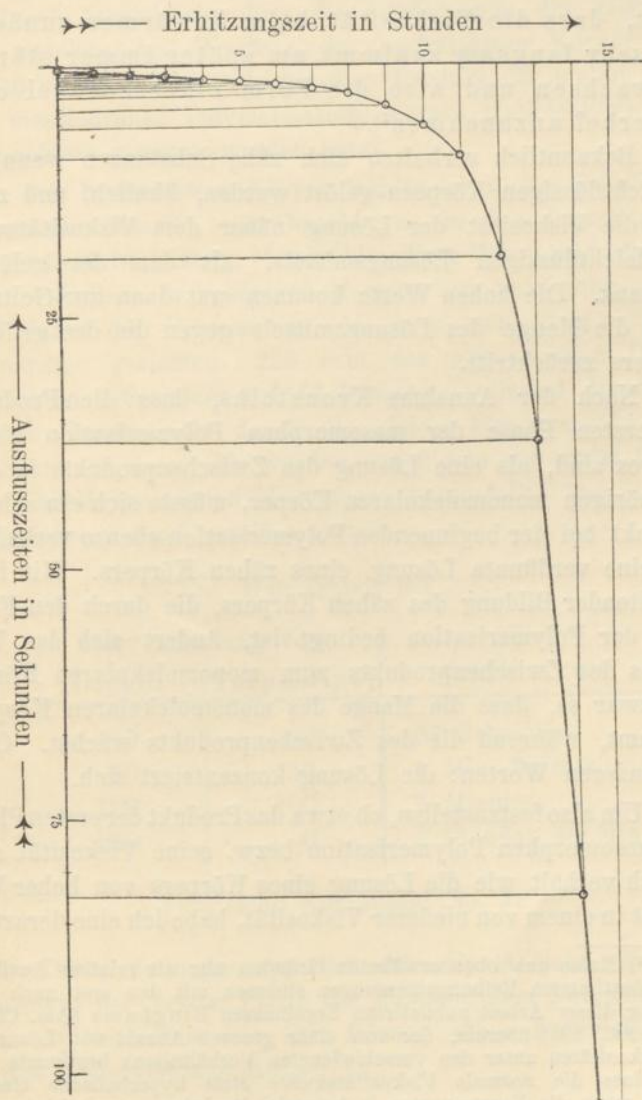
Es wurde dabei Wasser von  $50^{\circ}$  in den Behälter gegossen und während seiner Abkühlung häufig und tüchtig durchgerührt. Sobald dann die Temperatur auf  $40^{\circ}$  langsam gesunken war, wurde die Messung nach den Vorschriften von Arrhenius ausgeführt.

Tabelle No. 13.

Stundenzahl der Erhitzung	Ausflusszeiten in Sekunden.		
	Versuch		
	a	b	c
0	0,8	0,8	0,8
1	0,9	0,9	0,9
2	1,0	1,0	1,0
3	1,2	1,2	1,2
4	1,4	1,4	1,4
5	1,6	1,6	1,6
6	1,8	1,8	1,8
7	2,2	2,2	2,2
8	2,7	2,7	2,7
9	4	4	4
10	6	6	6
11	9	9	9
12	19,4	19,4	19,4
13	37,6	37,8	37,7
14	88	86	87
15	376	369	372

Vergleiche Kurvenbild No. 11.

Kurvenbild No. 11.  
(Temperatur 40°)



Das Ergebnis meiner Viskositätsbestimmungen, das aus den Tabellen und Kurvenbildern ersichtlich ist, zeigt, dass die Viskosität beim Erwärmen zunächst nur sehr langsam zunimmt, um später immer stärker zu wachsen und also die Form einer Parabel oder Hyperbel anzunehmen<sup>1)</sup>.

Bekanntlich verhalten sich zähe Substanzen wenn sie, in leichtflüssigen Körpern gelöst werden, ähnlich, und zwar liegt die Viskosität der Lösung näher dem Viskositätswert des leichtflüssigen Lösungsmittels, als dem der gelösten Substanz. Die hohen Werte kommen erst dann zur Geltung, wenn die Menge des Lösungsmittels gegen die des gelösten Körpers zurücktritt.

Nach der Annahme Kronsteins, dass die Produkte der ersten Phase der mesomorphen Polymerisation nichts anderes sind, als eine Lösung des Zwischenprodukts in dem zugehörigen monomolekularen Körper, müsste sich ein solches Produkt bei der beginnenden Polymerisation ebenso verhalten, wie eine verdünnte Lösung eines zähen Körpers. Mit fortschreitender Bildung des zähen Körpers, die durch den Fortgang der Polymerisation bedingt ist, ändert sich das Verhältnis des Zwischenprodukts zum monomolekularen Körper und zwar so, dass die Menge des monomolekularen Körpers abnimmt, während die des Zwischenprodukts wächst. Oder mit anderen Worten: die Lösung konzentriert sich.

Um also festzustellen, ob etwa das Produkt der ersten Phase der mesomorphen Polymerisation bzw. seine Viskosität sich ähnlich verhält wie die Lösung eines Körpers von hoher Viskosität in einem von niederer Viskosität, habe ich eine derartige

<sup>1)</sup> Meine aus oben erwähnten Gründen nur als relative Ausflusszeiten bestimmten Reibungsmessungen stimmen mit den erst nach Einreichung dieser Arbeit publizierten Ergebnissen Bingham's (Am. Chem. Jour. 1906, 195) überein, der von einer grossen Anzahl von Lösungen die Viskositäten unter den verschiedensten Verhältnissen bestimmte und fand, dass die normale Viskositätskurve stets hyperbolische Gestalt besitzt, wenn die Komponenten in keinerlei Reaktion gegenseitig treten.



Mischung hergestellt und zwar in der Weise, dass die Verhältnisse der beiden Komponenten variiert wurden; dabei fand ich tatsächlich, dass die Aenderungen der Viskosität mit zunehmendem Wachsen des hochviskosen Körpers sich genau so verhielten, wie bei dem Produkt der ersten Phase der mesomorphen Polymerisation, woraus vielleicht ein Analogieschluss gezogen werden kann.

Als hochviskosen Körper wählte ich dickes Leinöl, das sogenannte Standöl, und brachte es in dem leichtflüssigen Terpentinöl in Lösung. Ich wählte diese Substanzen deshalb, weil dieselben in beliebigen Mengen zur Verfügung stehen, und dabei die Verwendung des bequemen Engler'schen Apparates gestatten. 220 ccm des angewandten Dicköls brauchten 2 Stunden und 46 Minuten, während die gleiche Menge Terpentinöls durch die gleiche Durchflussöffnung in 57 Sekunden floss. Es wurden nun die in der unten folgenden Tabelle genannten Mischungen hergestellt, und die dort aufgeführten Ausflusszeiten gefunden.

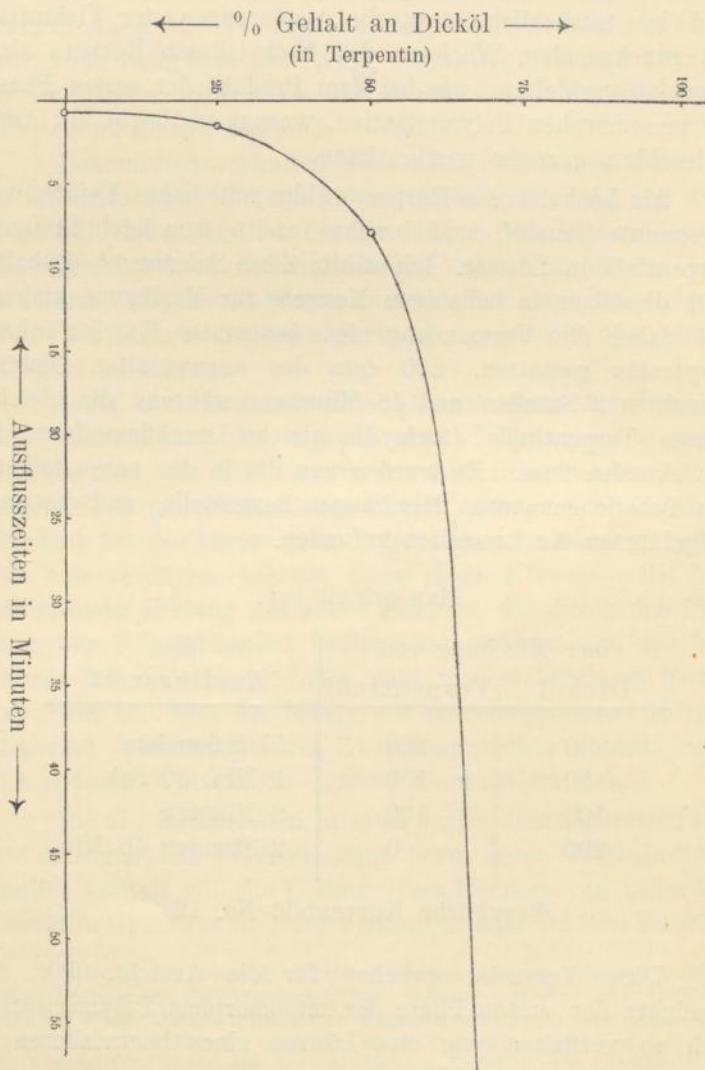
Man erhielt bei:

einer Mischung von		die
Dicköl	Terpentinöl	Ausflusszeit
0	200	57 Sekunden
50	150	1 Min. 30 Sek.
100	100	8 Minuten
200	0	2 Stunden 46 Min.

Vergleiche Kurvenbild No. 12.

Diese Versuche sprechen für die Ansicht, dass die Produkte der ersten Phase der mesomorphen Polymerisation sich so verhalten wie eine Lösung eines hochviskosen in einem niederviskosen Körper.

Kurvenbild No. 12.



Aus meinen Versuchen mit dem Zimmtsäureallylester folgt, dass diese Verbindung in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, beim Erwärmen zu polymerisieren, und dass der Bildung des hochmolekularen, festen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Endproduktes die Bildung eines benzollöslichen Zwischenproduktes vorausgeht, dass sonach mesomorphe Polymerisation vorliegt. Die physikalischen Eigenschaften der Gesamtmasse des polymerisierenden Esters deuten zwar darauf hin, dass die zunehmende Verdickung lediglich durch die Zunahme des sich bildenden Zwischenprodukts bedingt ist; da sich indessen mit dieser Aenderungsweise des physikalischen Konstanten die Annahme einer succesiven Polymerisation durch die ganze Masse des Esters ebenso gut verträgt, versuchte ich auf andere, indirekte Weise die Richtigkeit der ersteren Annahme darzutun, indem ich das Zwischenprodukt in reiner Form zu isolieren und seiner Menge nach zu bestimmen suchte, um dasselbe nachher wieder in der entsprechenden Menge monomolekularen Esters aufzulösen. Erwiesen sich die physikalischen Konstanten 1. des durch direktes Erhitzen erhaltenen Polymerisationsproduktes und 2. der durch Auflösen des daraus vorher isolierten Zwischenproduktes in monomolekularem Ester erhaltenen Lösung als völlig übereinstimmend, und wiederholte sich diese Uebereinstimmung für verschiedene Polymerisationsstadien, so konnte damit der Beweis, dass die endgiltige Polymerisation durch ein Stadium hindurchgeht, in welchem sich successive mehr und mehr ein und desselben Zwischenproduktes bildet, als erbracht angesehen werden.

Leider jedoch führten meine Versuche, genügende Mengen des Zwischenproduktes für diese Proben zu erhalten, wegen des sehr teuren Materials und der Schwierigkeit seiner Reindarstellung nicht zu dem gewünschten Resultat. Ich wandte mich deshalb einem Ausgangsmaterial zu, von dem

ich aus den Arbeiten Kronsteins wusste, dass es bei bequemerem und billigerem Beschaffung mehr Aussichten zur Erreichung des von mir angestrebten Zieles bot; dem Styrol.

So viel aber kann durch die vorstehenden Versuche als bewiesen betrachtet werden, dass ein von dem Endprodukt der Polymerisation seinen Eigenschaften nach völlig verschiedenes Zwischenprodukt (vielleicht auch ein Gemisch mehrerer) gebildet wird, sowie auch, dass die Polymerisation bis zur Bildung des Endproduktes nicht sprungweise erfolgt.

### B. Versuche mit Styrol.

Beim Zimmtsäureallylester scheiterte die künstliche Nachbildung der Verdickung durch Auflösen des isolierten Zwischenproduktes in seinem Monomolekularen daran, dass die Darstellung des Zwischenproduktes nur schwer zu bewerkstelligen war. Das Hindernis bestand hauptsächlich darin, dass der monomolekulare Ester wegen seines hohen Siedepunktes ohne weitere Polymerisation desselben schwer zu entfernen war und das Zwischenprodukt nur vermittelt der Fällungsmethoden gewonnen werden konnte. Da aber hierbei Verunreinigungen durch die Fällungsmittel wegen der zähen Beschaffenheit des Zwischenproduktes äusserst schwer entfernbar sind, so sah ich mich nach einem Körper um, der die Isolierung eines völlig reinen Zwischenproduktes bei seiner Polymerisation gestattete und fand ihn in dem von Kronstein untersuchten Styrol. Bei dessen Untersuchung gelang mir die Reindarstellung des Zwischenproduktes dadurch, dass ich das verdickte Styrol in offenem Gefäss auf 210° erhitzte. Dabei verflüchtigte sich die Hauptmenge des monomolekularen Styrols, während das Zwischenprodukt zurückblieb. Das auf diese Weise erhaltene Zwischenprodukt stellt einen weissen, glasartigen Körper dar, der sich in Benzol löst und mit Alkohol in derselben charakteristischen Form fällbar ist, wie das Zwischenprodukt des Zimmtsäureallylesters.