

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation**

**Seeligmann, Franz**

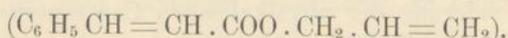
**1906**

Experimenteller Teil

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

## Experimenteller Teil.

### I. Darstellung des Zimmtsäureallylester.



Der bei der Darstellung von Zimmtsäureallylester benötigte Allylkohol wurde nach den Angaben von B. Tollens und A. Henninger<sup>1)</sup> erhalten. Diese Forscher gewinnen Allylkohol, indem sie Glycerin und Oxalsäure im Sandbade erhitzen; dabei geht — wie sie beschreiben — die zuerst von Berthelot, wie Lorin beobachtete Reaktion vor sich: es entweicht Kohlensäure in Strömen und das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer hält sich lange Zeit unterhalb 130°. Bei dem hierauf erfolgenden langsamen Steigen des Thermometers wird die Gasentwicklung langsamer und hört zuweilen fast ganz auf. Bei ca. 195° geht dann das den Allylkohol enthaltende Gemisch über.

Diese Arbeitsmethode lässt sich vorteilhaft dahin abändern, dass man anstatt im Fraktionskolben den ganzen Prozess auszuführen, die Bildung des Monoformins in einem offenen Gefäss vor sich gehen lässt. Durch diese Aenderung umgeht man das unangenehme Schäumen der Flüssigkeit, welche durch die stürmische Kohlensäure- und Wasserentwicklung verursacht wird. Sonst verfuhr ich bei der Darstellung des Allylkohols genau nach den Angaben oben erwähnter Forscher.

Es war nicht ratsam, bei der Darstellung des Zimmtsäureallylesters den Weg einzuschlagen, den Weger<sup>2)</sup> bei der Gewinnung des Zimmtsäuremethyl- und äthylesters gewählt hat. Dieser leitet in eine Lösung der Säure in der

<sup>1)</sup> Ann 156, 135 (1870). 167, 223 (1873).

<sup>2)</sup> Ber. 11. 1220.

doppelten oder dreifachen Menge des entsprechenden Alkohols gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein. Das Gemisch, das sich dabei stark erwärmt, überlässt er 1—2 Stunden sich selbst, scheidet dann den Ester mit Kochsalzlösung ab und rektifiziert ihn nach dem Waschen mit Wasser.

Da aber bei der Darstellung des bislang noch unbekanntem Allylestere eine Salzsäureaddition an die ungesättigte Bindung des Alkoholrestes nicht ausgeschlossen ist, so habe ich, um eine Verunreinigung durch chlorierte Produkte zu vermeiden, statt mit Salzsäure mit Schwefelsäure esterifiziert. Diese Methode hat den einzigen Nachteil, dass man nur sehr reinen Allylalkohol verarbeiten kann, weil sonst durch die Schwefelsäure Braunfärbung und Zersetzung unvermeidlich sind. Eine Mischung von 750 gr. Allylalkohol und 150 gr. konzentrierter Schwefelsäure wurden mit 500 gr. Zimmtsäure versetzt und über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur — besser bei 40° C — sich selbst überlassen. Die Mischung von Allylalkohol und Schwefelsäure muss in der Weise geschehen, dass die letztere tropfenweise, am besten mit einer Pipette unter fortwährendem Schütteln des Alkohols zu diesem gebracht wird, da sonst Braunfärbung durch Verkohlung eintritt. Ich will hier erwähnen, dass der Allylalkohol, den ich von Kahlbaum bezogen oder selbst hergestellt hatte, bei einiger Vorsicht während dieser Operation stets klar blieb, indessen bei einem aus anderer Quelle erhaltenen Produkt ebenso regelmässig eine Schwarzfärbung, trotz aller Vorsicht, nicht zu verhüten war.

Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und hierauf durch Wasser der Ester zur Abscheidung gebracht.

Entweder kann man nun den überschüssigen Allylalkohol durch einen sehr schwachen Dampfstrom abtreiben und zur Entfernung der Zimmtsäure das durch Aether verdünnte Gemisch mit Natriumcarbonat schütteln, oder man behandelt, um den teuren Alkohol nicht zu verlieren, das Rohprodukt mit

konzentrierter Kochsalzlösung. Dadurch wird nur die Schwefelsäure abgestumpft, und der gebildete Ester bleibt neben der unveränderten Zimmtsäure im Alkohol gelöst. Die dabei frei werdenden Salzsäuremengen sind allzu gering, als dass eine Anlagerung an die ungesättigte Bindung des Allylkohols zu befürchten wäre. Nach dem Trennen und Trocknen wird das Rohprodukt einer Destillation auf dem Wasserbad unterworfen. Ist der Allylkohol überdestilliert, so nimmt man das ganze Reaktionsprodukt in Aether auf. Die aetherische Lösung wird nach Entfernung der Zimmtsäure durch Sodaauslösung getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers bleibt der rohe Ester zurück und kann direkt im Vakuum fraktioniert werden. Unter 15 mm Druck geht der Ester bei 150—152° über. Bei wiederholter Destillation erhält man eine fast farblose Flüssigkeit von sehr starkem Lichtbrechungsvermögen und von anfangs esterartigem, süßlichem, nach längerem Einatmen aber unangenehmem Geruch.

A n a l y s e:

0,2196 gr Substanz gaben  
0,6159 gr Kohlensäure und  
0,1290 gr Wasser

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{12}O_2$ :	
76,59 % C	76,49 % C
6,40 % H	6,50 % H.

Während der Verbrennung polymerisiert der Ester und verdickt sich im Schiffchen.

Bei der Erwärmung des Esters im Oelbad unter gewöhnlichem Luftdruck verliert derselbe nach und nach seine wasserhelle Farbe, um immer mehr in ein bernsteinartiges Gelb überzugehen; dabei verdickt sich der Ester ohne Dämpfentwicklung.

## II. Polymerisation des Zimmtsäureallylesters.

A. Kronstein stellt, wie in der Einleitung dargetan wurde, alle die Körper, bei deren Polymerisation die Bildung eines Zwischenprodukts statthat, in die Klasse der „mesomorph polymerisierenden“. Nach den von ihm zuerst am Styrol gemachten Beobachtungen teilt er den Vorgang bei dieser Art der Polymerisation, zu der auch, wie ich weiter unten nachweisen werde, der Zimmtsäureallylester zu rechnen ist, in zwei Phasen<sup>1)</sup>:

Die erste Phase beginnt mit der Verdickung und endigt in dem Moment der Gelatinierung. Die Produkte dieser Phase sind in Benzol löslich.

Die zweite Phase nimmt mit dem Unlöslichwerden in Benzol, welches mit der Gelatinierung zusammenfällt, ihren Anfang. Die Produkte dieser Phase sind, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, in Benzol unlöslich.

Wird das Produkt in einem beliebigen Moment der ersten Phase in Benzol gelöst und mit Alkohol versetzt, so scheidet sich beim Styrol ein dickes Oel, beim Zimmtsäureester eine weisse, käsige Masse aus. Vom Fällungsmittel getrennt, wird das Produkt bei beiden Körpern nach einiger Zeit fest, bleibt aber benzollöslich.

Kronstein machte nun, nachdem er sich überzeugt hatte, dass dieses neu aufgefundene Polystyrol das erste Produkt der Polymerisationsprozesse ist, in das sich Styrol verwandelt und bis zum Auftreten des Unlöslichwerdens als solches erhalten bleibt, folgende Versuche, um die Rolle zu ermitteln, welche dieses Zwischenprodukt bei der spontan auftretenden Gelatinierung spielt:

Eine grössere Menge Styrol wurde einer Temperatur von 200° ausgesetzt und stündlich von derselben Proben genommen, ohne dass das Erhitzen unterbrochen wurde. Die herausgenommenen Proben wurden entweder in Benzol gelöst,

<sup>1)</sup> Ber. 35, 4154.

mit Alkohol gefällt und mit Wasser ausgekocht, oder das neugebildete Produkt durch Abtreiben des Styrols mit Wasserdampf isoliert, getrocknet und gewogen. Dabei stellte es sich heraus, dass die Gelatinierung eintritt, wenn ungefähr die Hälfte des angewandten Styrols in das Zwischenprodukt übergegangen ist.

Es gelang mir festzustellen, dass beim Erhitzen des Zimmtsäureallylesters ganz analoge Erscheinungen sich abspielen. Der Ester verdickt sich ohne dass sich, wie die Analyse zeigt, seine prozentuale Zusammensetzung ändert:

0,1280 gr Substanz gaben  
0,3588 gr Kohlensäure und  
0,0731 gr Wasser

Berechnet für:

Gefunden:

$C_{12}H_{12}O_2$ :

76,59 % C

6,40 % H

76,46 % C

6,40 % H

Eine Probe dieses verdickten Esters mit Alkohol behandelt gibt ein festes Produkt. Beim weiteren Erhitzen tritt die spontane Gerinnungserscheinung ein, mit der auch das ganze Produkt in Benzol unlöslich wird, um endlich bei weiterem Erhitzen sich in einen spröden, festen, bernsteinähnlichen Körper zu verwandeln.

#### A. Darstellung des Zwischenproduktes aus dem durch Erhitzen verdickten Zimmtsäureallylester.

Durch Erhitzen auf ca.  $210^{\circ}$  in unten näher beschriebenen Apparaten wurden je nach Dauer und Höhe der Erhitzung — wie aus den später gegebenen Tabellen zu ersehen ist — mehr oder weniger dickflüssige Produkte erhalten, von denen die konsistenteren, d. h. in der Polymerisation vorgeschritteneren die besseren Ausbeuten an Zwischenprodukt lieferten. Die Methode der Gewinnung war folgende: Der durch Erhitzen stark verdickte Zimmtsäureallylester wurde in sehr wenig Benzol aufgenommen und die Lösung

in ein grosses Becherglas voll Alkohol gegossen. Bei Anwendung von zu grossen Mengen Benzols und zu geringen Mengen Alkohols erhält man nur geringe Ausbeuten, da die Hauptmenge in dem Gemisch von Ester, Benzol und Alkohol gelöst bleibt. Am besten erhält man das Zwischenprodukt, wenn man das in möglichst wenig Benzol gelöste Polymerisationsprodukt in die 80fache Menge Alkohol einträgt. Es fällt eine weisse klebrige Masse aus, die, wenn man sie einige Stunden mit dem Alkohol in Berührung lässt, zu einem festen amorphen Körper erstarrt.

Beim Versuch, durch Aether den eingeschlossenen Alkohol zu entziehen, wurde die Masse wieder schmierig. Um eine Substanz zu erhalten, die bei der Analyse richtige Werte ergab, wurde diese Masse wiederum in Benzol gelöst und abermals mit Alkohol gefällt, wobei sie nicht mehr klebrig, sondern direkt fest ausfällt. Durch Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° erhielt ich eine Substanz, deren Analyse folgende Ergebnisse lieferte:

- I. 0,1992 gr Substanz ergaben  
 0,5587 gr CO<sub>2</sub> und  
 0,1167 gr H<sub>2</sub>O
- II. 0,3270 gr Substanz ergaben  
 0,9174 gr CO<sub>2</sub> und  
 0,1905 gr H<sub>2</sub>O

Berechnet für:

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>  
 76,59% C  
 6,40% H

Gefunden:

	I.	II.
	76,90% C	76,40% C
	6,47% H	6,42% H

Es ist gleichgültig, in welchem Stadium der Erwärmung bzw. Polymerisation man die Ausfällung des Zwischenprodukts vornimmt. Denn stets erhält man dieselbe Substanz, wenn auch quantitativ jeweils verschieden, da die Menge des Zwischenprodukts mit fortschreitender Polymerisation regelmässig wächst.

Es ist damit konstatiert, dass noch ein Körper derselben Zusammensetzung wie Zimmtsäureallyl-

ester, somit ein Polymeres derselben, vorliegt; ob dies aber ein Gemisch verschiedener Polymerer oder ein einheitlicher Körper ist, konnte nicht entschieden werden.

### B. Darstellung des Endprodukts und sein Verhalten gegenüber Lösungsmitteln.

Die Bildung des Endprodukts erfolgt von selbst, wenn man den Ester lange genug erhitzt; dabei ist es gleichgültig, welche Temperatur man innehält; je höher sie ist, desto rascher vollzieht sich das Festwerden. Sehr gut z. B. gelingt die Darstellung durch Erhitzen auf 210°. Das Endprodukt stellt einen festen, durchsichtigen, klaren, gelbgefärbten und amorphen Körper dar, der sich von dem Zwischenprodukt durch seine Unlöslichkeit in Benzol unterscheidet.

Analyse:

0,3047 gr Substanz ergaben

0,8535 gr CO<sub>2</sub> und

0,1835 gr H<sub>2</sub>O

Berechnet für:

C<sub>12</sub> H<sub>12</sub> O<sub>2</sub>

76,59 % C

6,40 % H

Gefunden:

76,38 % C

6,70 % H

Aus der Analyse ist ersichtlich, dass auch das Endprodukt in einem polymeren Verhältnis zum monomolekularen Zimmtsäureallylester steht. Die Art und Weise, wie der Uebergang des Zwischenprodukts in das Endprodukt stattfindet, konnte nicht festgestellt werden und es werden hierzu auch noch eingehende Untersuchungen notwendig sein. Jedenfalls aber stellt die Bildung des Endprodukts einen eigenartigen Vorgang dar, wenn man in Betracht zieht, dass dieselbe doch nur stattfindet, wenn die Bildung von Zwischenprodukt vorhergegangen und die gleichzeitige Anwesenheit von monomolekularem Ester dazu erforderlich ist. Zwischenprodukt allein liefert durch Erhitzen kein Endprodukt.

Zeigte es sich einerseits, dass im Endprodukt kein Zwischenprodukt mehr ist, indem es im gepulverten Zustande nichts in Benzol Lösliches abgab, so konnte ich andererseits nachweisen, dass bei geeigneter Behandlung das Endprodukt wiederum einen Zerfall in Zwischenprodukt und monomolekularem Ester erleidet.

Erhitzt man nämlich das Endprodukt bis zum Schmelzen, so destilliert monomolekularer Ester ab und es bildet sich wieder Zwischenprodukt zurück, erkenntlich durch seine Benzollöslichkeit und Fällbarkeit mit Alkohol.

Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch, als ich das Endprodukt mit Chloralhydrat, um es in Lösung zu bringen, kochte, wobei anzunehmen ist, dass auch hier die Rückbildung des Zwischenprodukts nur durch die langandauernde Erhitzung mit diesem Lösungsmittel hervorgerufen wird, was umso wahrscheinlicher ist, da ja auch nur ein Teil des Endproduktes und zwar erst nach mehrtägigem Kochen in Lösung ging.

Da das Endprodukt in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, versuchte ich mit Chloralhydrat nach Ed. Schaer<sup>1)</sup> die Lösung zu bewerkstelligen. Während Schaer aber mit wässrigen resp. alkoholischen Lösungen des Chloralhydrats arbeitete, benutzte ich, weil damit das erwünschte Ziel nicht zu erreichen war, das Chloralhydrat direkt. Wurde das Endprodukt mit siedendem Chloralhydrat am Rückflusskühler behandelt, so bedurfte es tagelangen Kochens, bis eine nennenswerte Lösung eintrat. Diese wurde dann von dem ungelöst gebliebenen Endprodukt abfiltriert und mit Benzol stark verdünnt. Durch wiederholtes Behandeln mit Wasser liess sich aus der Benzollösung das Chloralhydrat entfernen. Nach dem Trocknen wurde das Benzol zum grössten Teil abdestilliert. Das restierende Produkt gab beim Eintragen

<sup>1)</sup> Ed. Schaer: „Die Anwendung des Chloralhydrats in seinen hochprozentigen Lösungen bei forensischen Untersuchungen, Arzneimittelnachprüfungen und technischen Expertisen“, Vortrag geh. auf dem V. inter. Congr. für angew. Chemie am 4. Juni 1903.

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.

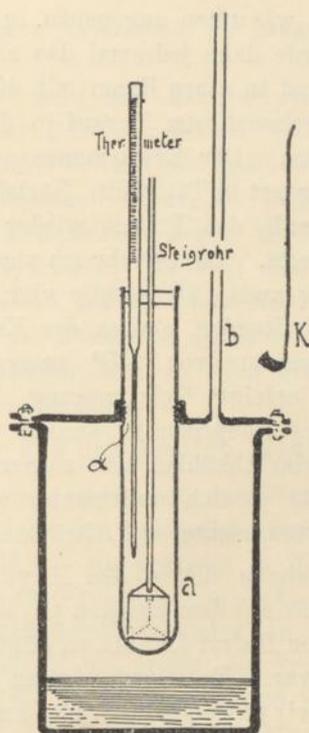
#### **A. Bestimmungen mit dem Zimmtsäureallylester.**

##### **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.

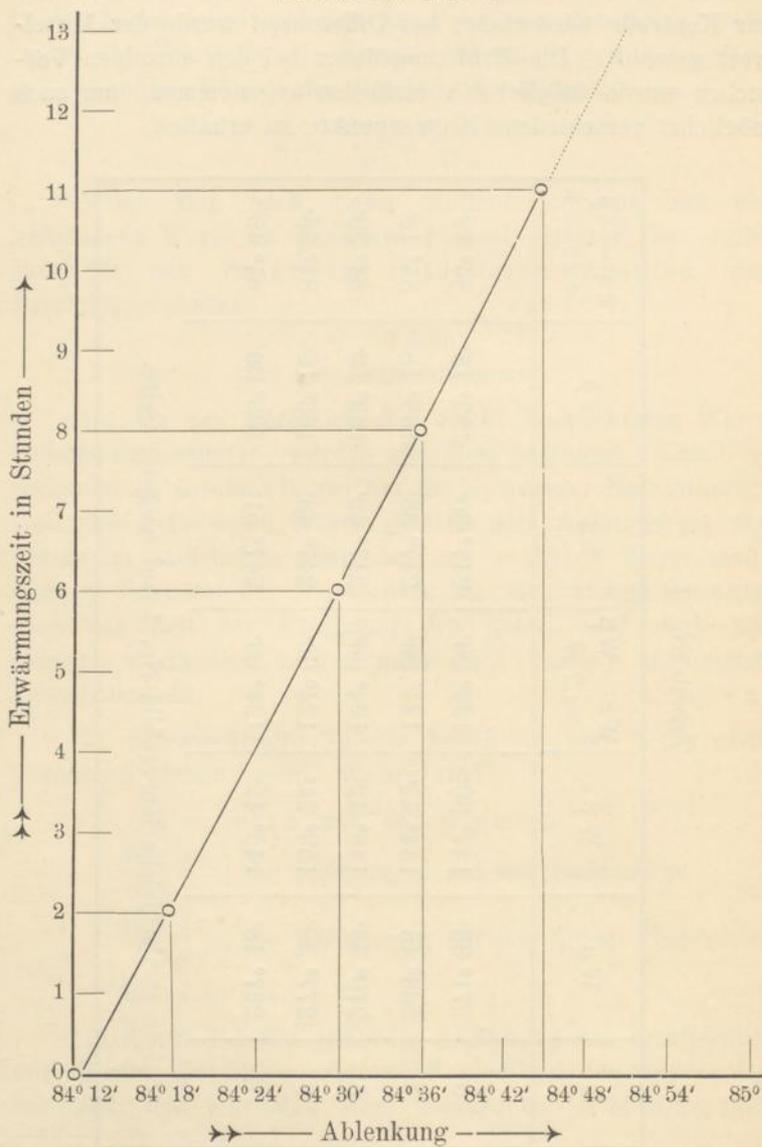
wurden bei Natriumlicht vorgenommen und mehrere Male zur Kontrolle wiederholt; bei Differenzen wurde der Mittelwert gewählt. Die Erhitzungsdauer bei den einzelnen Versuchen wurde möglichst verschieden angenommen, um auch möglichst verschiedene Kurvenpunkte zu erhalten.

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

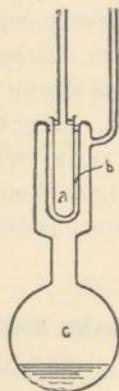
Aus der Tabelle und der Kurve lässt sich nicht nur deutlich erkennen, dass die Polymerisation des Esters eine Vergrößerung des Brechungsexponenten zur Folge hat, wie man es bereits bei anderen Körpern ähnlicher Art wahrgenommen hat, sondern dass diese Vergrößerung regelmässig verläuft, d. h. direkt proportional 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>0</sup>) und Benzoësäureaethylester (Sp. 219<sup>0</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.

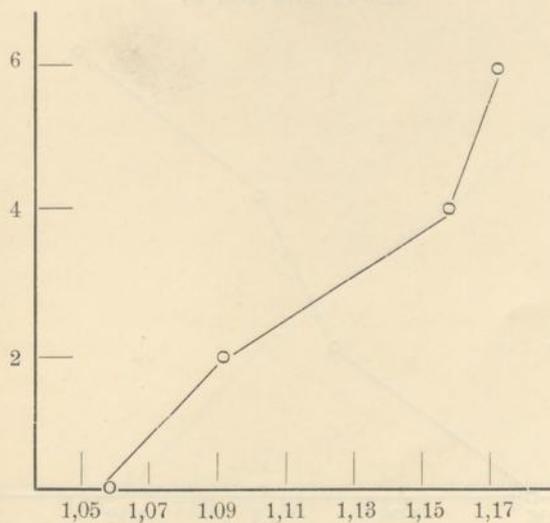
1. Zweistundenversuche.

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.

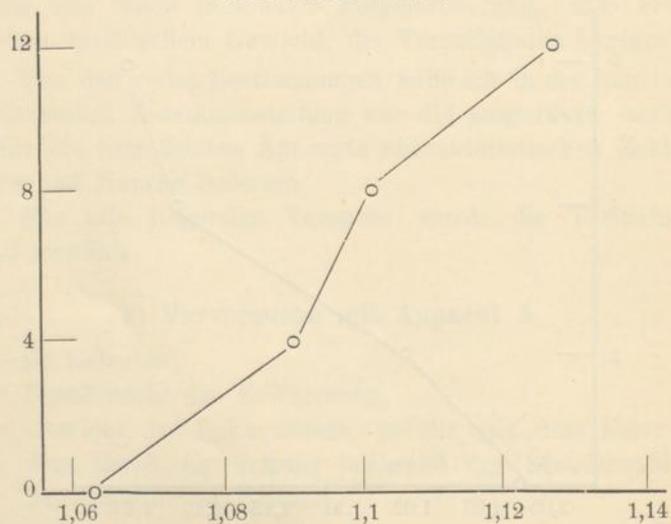
Tabelle 3.

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.



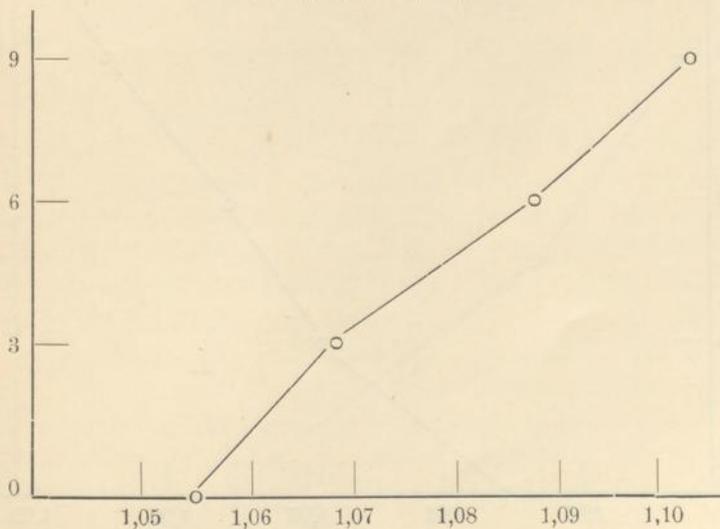
3. Dreistundenversuche.

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.

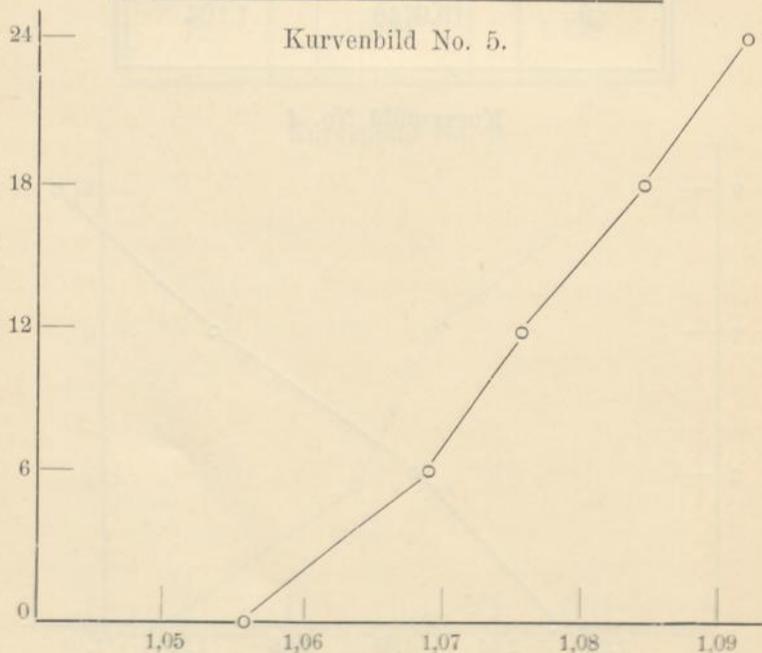
α Tabelle 5.

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)

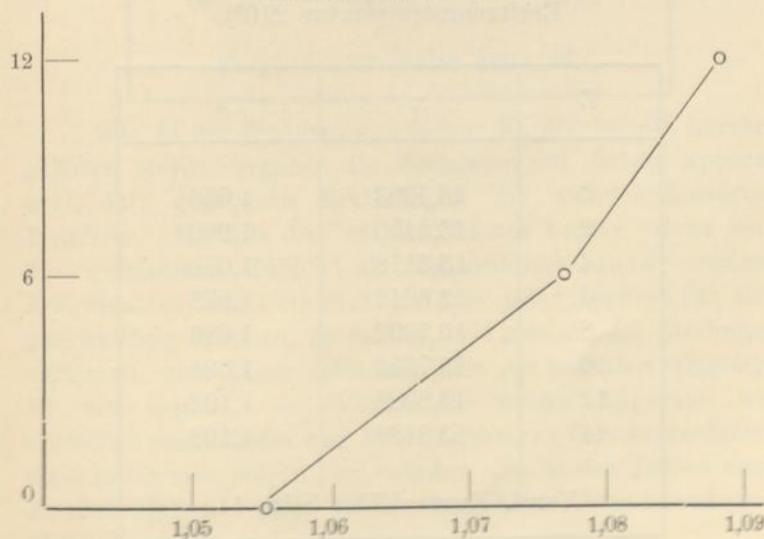
(mit anderem Apparat derselben Konstruktion).

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

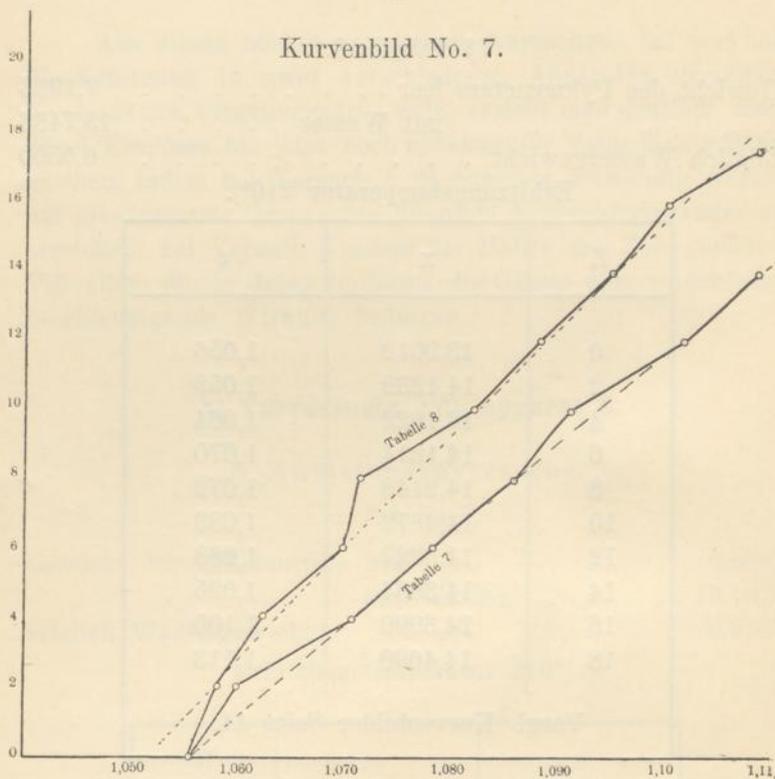
Erhitzungstemperatur 210°).

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°).	



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.

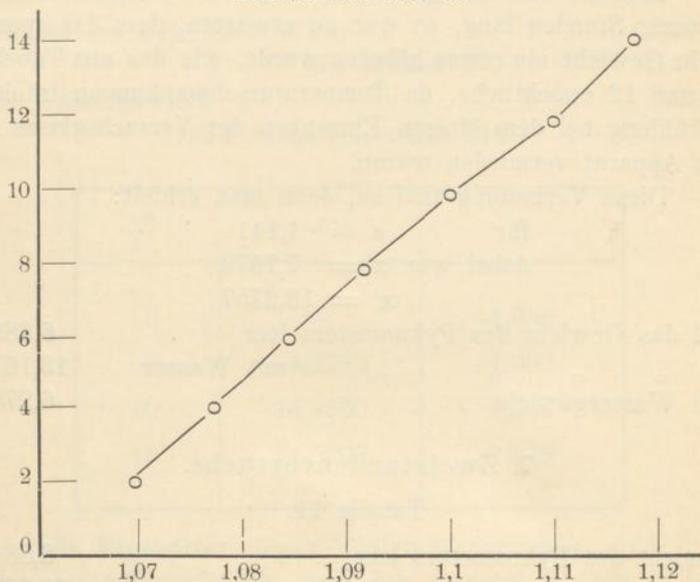
Gewicht des Pyknometers leer . . . . . 6,8883  
 " " " mit Wasser . . . . . 13,1670  
 also Wassergewicht . . . . . 6,2787

(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 Öle 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).

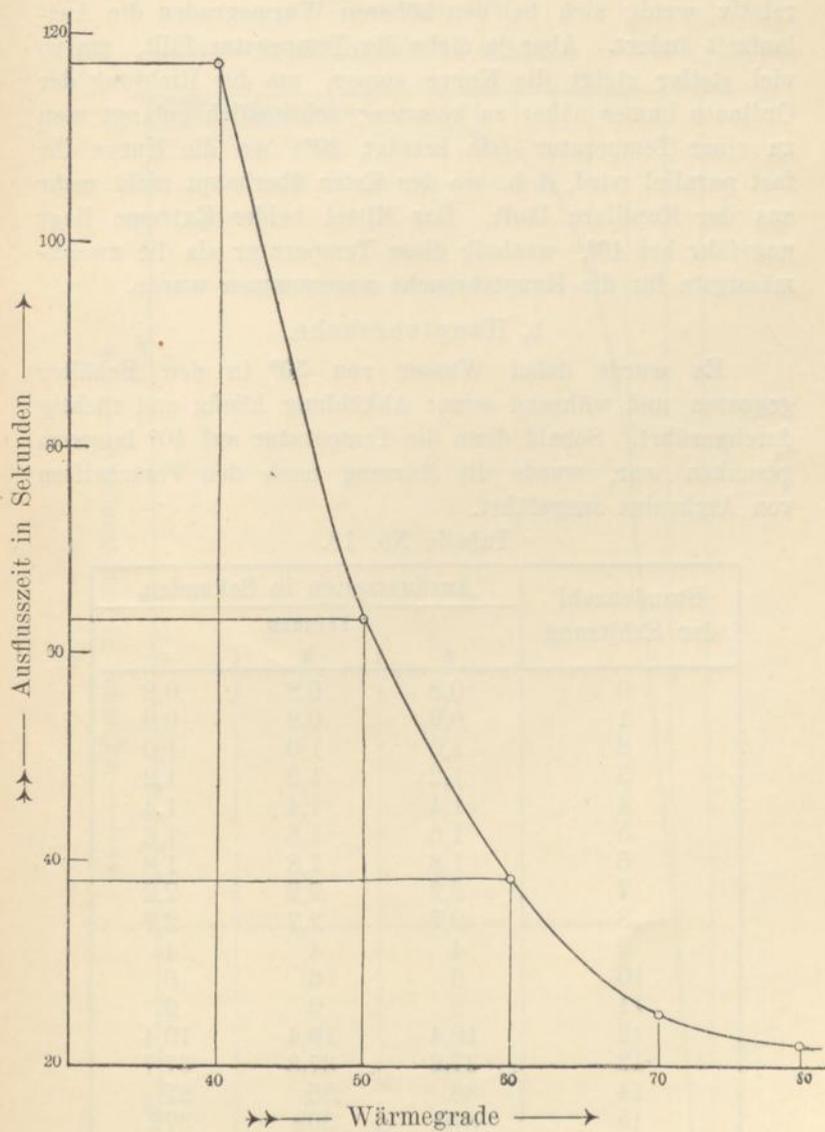
Tabelle No. 12.

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.

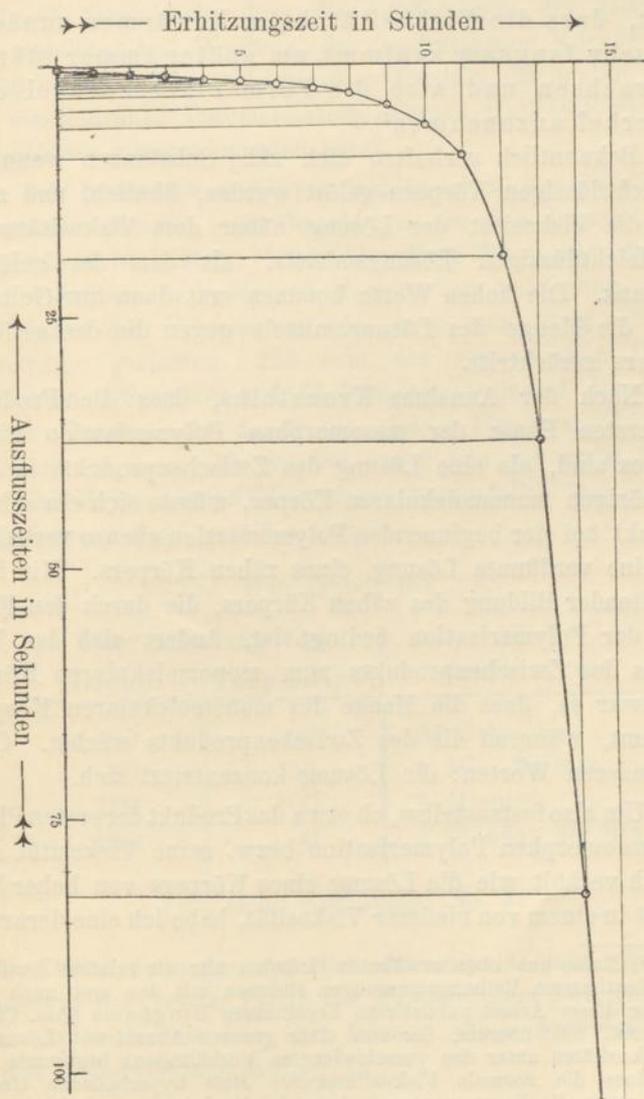
Es wurde dabei Wasser von  $50^{\circ}$  in den Behälter gegossen und während seiner Abkühlung häufig und tüchtig durchgerührt. Sobald dann die Temperatur auf  $40^{\circ}$  langsam gesunken war, wurde die Messung nach den Vorschriften von Arrhenius ausgeführt.

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.

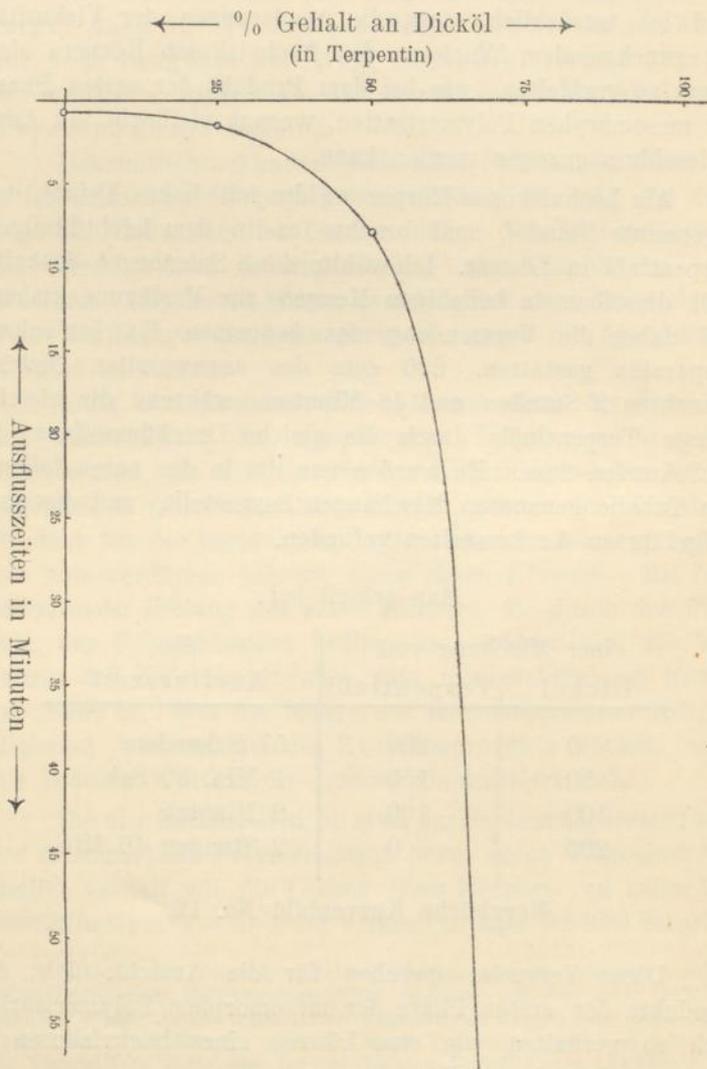
Man erhielt bei:

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.

Um bei dieser Methode der Gefahr einer Depolymerisation zu entgehen, habe ich mit Erfolg das Victor Meyer'sche „Toluolbad“ benutzt, indem ich als Siedemittel Benzoessäureäthylester wählte.

Nachdem mir so die Isolierung des Zwischenproduktes geglückt war, war es mir möglich, den nahezu sicheren Beweis für die Tatsache zu erbringen, dass die Verdickung in der ersten Phase der mesomorphen Polymerisation dadurch zustande kommt, dass sich ein Teil des monomolekularen Körpers direkt zu einem festen polymolekularen Zwischenprodukt polymerisiert, welches in dem monomolekularen Körper gelöst bleibt und durch seine Anwesenheit die Verdickung hervorruft. Dieses Zwischenprodukt bleibt sich wie oben (Seite 21) bereits hervorgehoben, qualitativ stets gleich, in welchem Polymerisationsstadium man es auch isoliert. Seine quantitative Menge jedoch wächst mit der Erwärmung.

Für den Beweis habe ich einerseits, wie beim Zimmtsäureallylester die Aenderungen des spezifischen Gewichts und der Viskosität während der Verdickung festgestellt, andererseits eine entsprechende Verdickung durch Auflösung des zuvor isolierten Zwischenproduktes in frischem Styrol herbeigeführt und mit dieser Lösung die physikalischen Konstanten bestimmt, um sie mit den direkt erhaltenen Werten zu vergleichen.

#### 1. Die Erscheinungen der Verdickung während der Polymerisation des Styrols.

Die Versuche werden ähnlich denen des Zimmtsäureallylesters ausgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass schon von Viertelstunde zu Viertelstunde Messungen des spezifischen Gewichts und der Viskosität vorgenommen wurden, weil beim Styrol zur Erreichung des gleichen Ziels wie beim Zimmtsäureallylester eine viel kürzere Zeit notwendig ist.

a. Spezifisches Gewicht bei 20°:

Pyknometer leer . . . . .	8.4952
„ mit Wasser . . . . .	21,5940
also Wassergewicht . . . . .	13,0988

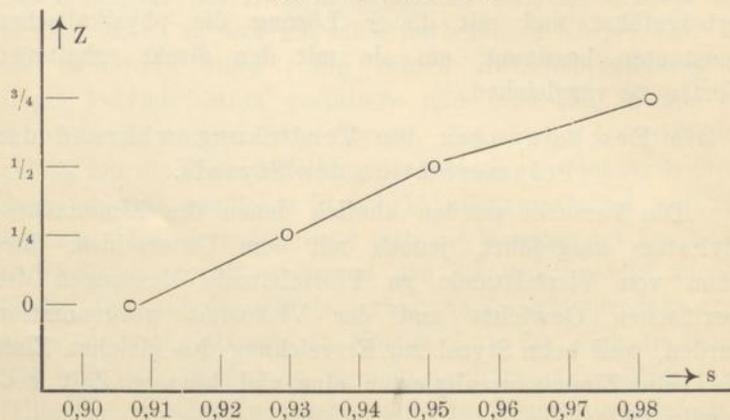
Es bedeuten wieder:

- Z = Zeit des Erwärms,
- x = Gewicht des Pyknometers,
- s = spezifisches Gewicht.

Tabelle No. 14.

Z	x	s
0	20,3021	0,9092
1/4	20,6726	0,9300
1/2	20,9484	0,9503
3/4	21,3900	0,9830
—	—	—

Kurvenbild No. 13.

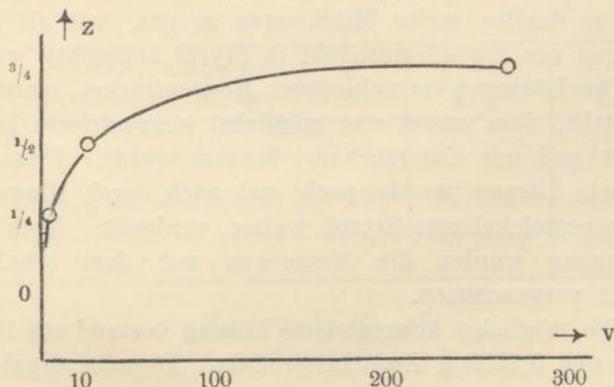


b. Viskosität bei 20°.

Tabelle No. 15.

Erwärmungszeiten in Stunden	Ausflusszeiten in Stunden		
	0 <sup>1)</sup>	—	—
1/4	6	6	6
1/2	35	34	35
3/4	275	276	276

Kurvenbild No. 14.



Die Tabellen und Kurven zeigen Resultate, die denen beim Zimmtsäureallylester gefundenen vollständig entsprechen. Daraus darf geschlossen werden, dass sich bei dem Verdickungsprozess des Styrols derselbe Vorgang abspielt, wie beim Zimmtsäureallylester.

<sup>1)</sup> Im Urzustand (nach 0 Stunden Erwärmungszeit in der Tabelle) war die Ausflussgeschwindigkeit so gross, dass sie in der zur Verwendung gewählten Röhre (die gleiche wie bei der Zimmtsäureallylesterbestimmung) nicht gemessen werden konnte. — Andererseits war sie bereits nach einer Stunde Erhitzung so gering, dass ein regelmässiges Ausfliessen überhaupt nicht mehr stattfand.

2. Erscheinungen der Verdickung durch Auflösen des isolierten Zwischenproduktes in Styrol.

Bei der Herstellung der Lösung des Zwischenproduktes in dem Styrol war vor allem darauf zu achten, dass dieselbe ohne Zuhilfenahme von Wärme, die eventuell zu Neubildungen von Zwischenprodukt führen könnte, vorgenommen wurde. Lässt man Zwischenprodukt mit Styrol bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erfolgt die Auflösung nur äusserst langsam. Dagegen lässt sich dieser Vorgang durch Anwendung des Schüttelapparates sehr leicht bewerkstelligen. Zieht man in Betracht, dass nach den Untersuchungen von Lémoin<sup>1)</sup> bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln jährlich nur ca. 1 % Polymerisationsprodukt des Styrols gebildet wird, so durften meine Mischungen so gut, wie als blosse Lösungen von Zwischenprodukt in Styrol angesehen werden.

Die Lösungen verschiedener Konzentration wurden so dargestellt, dass zuerst eine möglichst konzentrierte Lösung bereitet und zur Untersuchung benutzt wurde. Diese konzentrierte Lösung wurde nach und nach durch Hinzufügen von monomolekularem Styrol weiter verdünnt. Nach jeder Verdünnung wurden die Messungen mit dem erhaltenen Produkt vorgenommen.

Die möglichst konzentrierte Lösung bestand aus 10 ccm Styrol und 5,1359 g Zwischenprodukt. Dieselbe ergab eine Viskosität von 195 Sekunden bei gewöhnlicher Temperatur und ein spezifisches Gewicht von 0,9645. Eine gleich konzentrierte Lösung wurde mit weiteren 10 ccm Styrol verdünnt und die physikalischen Konstanten bestimmt. Dafür ergab sich eine Viskosität von 16 Sekunden und ein spezifisches Gewicht: 0,9424. Endlich wurden noch weitere 5 ccm Styrol hinzugefügt, wobei das Ergebnis der Viskositätsbestimmung 9 Sekunden war, das des spezifischen Gewichts 0,9353.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 125, 530.

Zusammenstellung der Resultate.

Wägegglas leer . . . . .	67,5331 g
mit Zwischenprodukt . . . . .	72,6690 g
also angewandtes Zwischenprodukt . . . . .	5,1359 g
<hr/>	
Pyknometer leer . . . . .	8,4952 g
mit Wasser . . . . .	21,5940 g
also Wassergewicht . . . . .	13,0988 g

Es bedeuten wieder:

V = Viskosität,

x = Gewicht des Pyknometers mit Styrol,

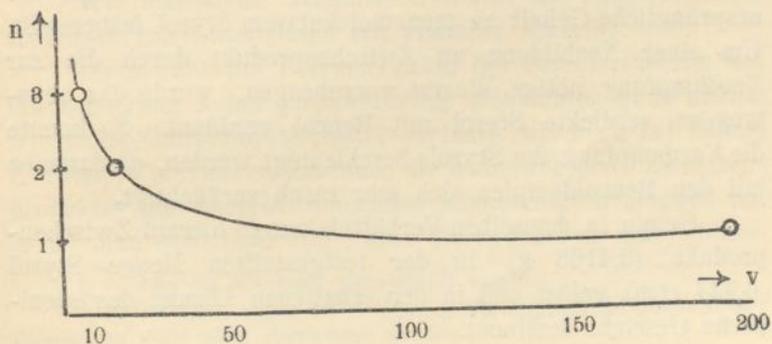
s = Spezifisches Gewicht.

Tabelle 16.

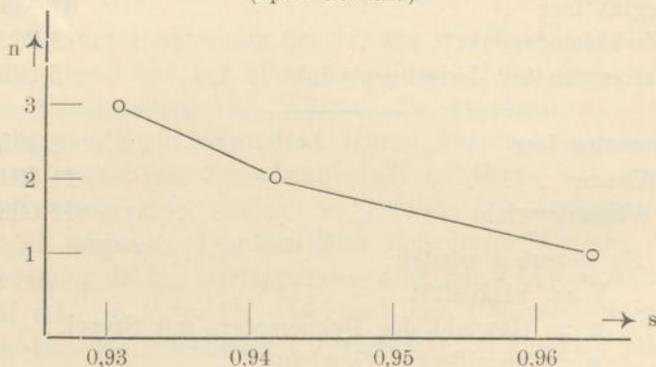
n	5,1359 Zwischen- produkt gelöst in:	V	x (vgl. Kurvenbild No. 15)	s (vgl. Kurvenbild No. 16)
1	10 ccm Styrol (1:2)	195	21,1252	0,9645
2	20 " " (1:4)	16	20,8405	0,9424
3	25 " " (1:5)	9	20,7400	0,9303

Kurvenbild No. 15.

(Viskosität.)



Kurvenbild No. 16.  
(Spez. Gewicht.)



Beim Vergleich dieser Kurven ergibt sich die Uebereinstimmung der Verdickung durch Polymerisation mit der Verdickung durch Auflösung.

Zur Kontrolle der Richtigkeit des eben geschilderten Verfahrens wurden folgende Untersuchungen vorgenommen: Bei einem verdickten Styrol aus einem beliebigen Zeitpunkt der ersten Phase der Polymerisation wurden spezifisches Gewicht und Viskosität bestimmt. Alsdann erfolgte die Trennung des monomolekularen Styrols vom Zwischenprodukt durch Verdampfung des ersteren. Der Rückstand (Zwischenprodukt) wurde gewogen und dadurch zugleich auch der ursprüngliche Gehalt an monomolekularem Styrol festgestellt. Um einer Neubildung an Zwischenprodukt durch die zur Verdampfung nötige Wärme vorzubeugen, wurde das abgewogene verdickte Styrol mit Benzol verdünnt. So konnte die Verdampfung des Styrols beschleunigt werden, da dasselbe mit den Benzoldämpfen sich sehr rasch verflüchtigt.

Genau in demselben Verhältnis wurde hierauf Zwischenprodukt (3,4168 g) in der festgestellten Menge Styrol (6,744 ccm) gelöst und in der erhaltenen Lösung das spezifische Gewicht bestimmt.

Pyknometer leer . . . . .	8,4952 g
mit Wasser . . . . .	21,5940 g
also Wassergewicht . . . . .	13,0988 g
x =	20,9700
s =	0,9526
v =	165 Sekunden.

---

Bechergläschen <sup>1)</sup> leer . . . . .	14,7300
Wäagegläschen <sup>2)</sup> mit dem zu untersuchenden Styrol	27,2707
Wäagegläschen geleert . . . . .	20,6750
also angewandtes Styrol . . . . .	6,5957
Bechergläschen nach der Verdampfung . . . . .	17,0902
also Zwischenprodukt . . . . .	2,3602
also monomolekulares Styrol . . . . .	4,2355

---

Gläschen leer . . . . .	56,4536
Gläschen mit Zwischenprodukt . . . . .	59,8704
also Zwischenprodukt . . . . .	3,4168
entspricht dem monomolekularen: 6,1320 g = 6,744 ccm.	

Für diese Mischung wurde gefunden:

$$\left. \begin{array}{l} x = 20,9903 \\ s = 0,9540 \end{array} \right\} \text{Pyknometer wie oben.}$$

v = 165 Sekunden.

Wie man sieht, stimmen auch hier die entsprechenden Resultate zufriedenstellend mit einander überein.

Da sowohl die Polymerisation des Styrols in bezug auf die Aenderung seiner physikalischen Konstanten ganz analog wie beim Zimmtsäureallylester verläuft, als auch bei beiden Körpern in polymerem Zustande die Isolierung eines Zwischenproduktes mit übereinstimmenden Eigenschaften möglich ist, so ist man wohl berechtigt, auch die Ergebnisse und Schluss-

<sup>1)</sup> In dem die Mischung abgedampft wurde.

<sup>2)</sup> Styrol kann wegen seiner grossen Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur nicht offen abgewogen werden.

folgerungen mit dem Styrol auf den Zimmtsäureallylester zu übertragen, die man durch die Nachbildung des Zwischenstadiums der Polymerisation durch Auflösung des Zwischenproduktes im Monomolekularen beim Styrol erbracht hat: dass nämlich, was schon die Viskositätsbestimmungen am Zimmtsäureallylester wahrscheinlich gemacht haben, die mesomorphe Polymerisation in einer Lösung des Zwischenproduktes in dem Monomolekularen besteht.

#### IV. Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen der Konstitution einer Verbindung und ihrer Fähigkeit mesomorph zu polymerisieren.

##### A. Polymerisationsversuche mit Stilben und Styracin.

In dem vorhergehenden Teil dieser Arbeit wurde die Fähigkeit des Styrols und des Zimmtsäureallylesters mesomorph zu polymerisieren einer Betrachtung unterzogen.

Um festzustellen, wie sich ähnlich konstituierte Verbindungen der mesomorphen Polymerisation gegenüber verhalten, habe ich nun noch einige weitere Versuche durchgeführt. So wurden zuerst das s-phenylierte Styrol (Stilben)  $C_6H_5CH=CH.C_6H_5$  einerseits, und der s-phenylierte Zimmtsäureallylester (Styracin)  $C_6H_5-CH=CHCOO-CH_2-CH=CH-C_6H_5$  andererseits der Erhitzung im Apparat C unterworfen. Dabei zeigte es sich schon sehr bald dass während das Styracin polymerisationsfähig ist, dem Stilben diese Fähigkeit vollständig abgeht. Die ersten Anzeichen traten schon dadurch in Erscheinung, dass das erhitzte Stilben beim Abkühlen erstarrte, während das Styracin schon nach verhältnismässig kurzem Erhitzen ( $1/4$  Stunde) bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr fest wurde. Diese Tatsache findet darin ihre Erklärung, dass das Stilben durch Erhitzen unverändert blieb, indes das Styracin polymerisierte

und das gebildete Zwischenprodukt als Verunreinigung in Wirkung trat, indem es den Schmelzpunkt des Styracins erniedrigte. Es genügte, ein Styracinkryställchen zu dem durch kurze Erhitzung des Körpers erhaltenen Oel hinzusetzen, um es zum krystallinischen Erstarren zu bringen.

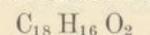
Zweifellos lässt sich die stattfindende mesomorphe Polymerisation des Styracins bei längerem Erhitzen nachweisen. Denn durch Auflösung in Benzol des durch Erhitzen verdickten Produktes und nachfolgende Fällung mit Alkohol ergibt sich derselbe charakteristische Befund wie beim Zimmtsäureallylester und Styrol und ausserdem erhält man durch fortgesetztes Erhitzen das benzolunlösliche Endprodukt, während ein noch so langes Erhitzen des Stilbens kein in Benzol lösliches und durch Alkohol fällbares Produkt, sowie natürlich auch kein unlösliches Endprodukt liefert.

Einen interessanten Unterschied zwischen dem Zimmtsäureallylester und dem Styracin konnte ich beim Fällen der Benzollösung mit Aether beobachten; während das Zwischenprodukt des Allylesters mit Aether einen zähen Körper bildete, fiel das des Styracins in Form eines weissen Pulvers aus.

Das auf diese Weise gefundene Zwischenprodukt habe ich analysiert und folgende Werte gefunden.

- a. 0,1965 g Substanz gaben 0,5878 g CO<sub>2</sub>  
 „ 0,1089 g H<sub>2</sub>O  
 b. 0,3026 g Substanz gaben 0,9047 g CO<sub>2</sub>  
 „ 0,1706 g H<sub>2</sub>O

Berechnet für:



81,79 % C

6,10 % H

Gefunden:

a

81,56 % C

6,21 % H

b

81,61 % C

6,32 % H.

Dasselbe ist wie schon erwähnt in Benzol löslich und mit Alkohol aus der Lösung fällbar.

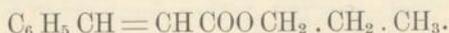
### B. Weitere Polymerisationsversuche an Verbindungen mit nur einer mehrfachen C-Bindung:

Zimmtsäurepropyl-, Hydrozimmtsäureallyl- und Phenylpropionsäurepropylester.

Aus der Unfähigkeit des Stilbens mesomorph zu polymerisieren, kann man schliessen, dass die Polymerisationsfähigkeit von der Art der Substituenten beeinflusst wird.

Ich habe nun zunächst durch Aenderung der Substituenten diese Frage noch weiter zu verfolgen gesucht. Es erschien mir interessant festzustellen, ob bei Vorhandensein zweier doppelter Bindungen durch die Beseitigung der einen die Polymerisationsfähigkeit beeinflusst wird. Dazu benutzte ich, um einen Vergleich mit dem Zimmtsäureallylester zu erhalten, den bereits bekannten Zimmtsäurepropylester und den bis jetzt noch nicht dargestellten Hydrozimmtsäureallylester.

#### Zimmtsäurepropylester.



Dieser Ester wurde bereits von Weger<sup>1)</sup> aus Zimmtsäure und Propylalkohol dargestellt. Ich gewann ihn nach der Fischer'schen Methode unter Verwendung von 4%iger Schwefelsäure (auf den Alkohol bezogen) auf genau dieselbe Weise wie beim Zimmtsäureallylester näher angegeben wurde, und identifizierte ihn durch seinen Siedepunkt (285°) und seine Analyse:

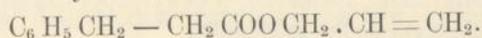
0,1353 g Substanz ergaben 0,3758 g CO<sub>2</sub>  
" " " " 0,0908 g H<sub>2</sub>O

Berechnet für:	Gefunden:
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	
75,75 % C	75,69 % C
7,42 % H	7,52 % H.

<sup>1)</sup> Ann. 221, 76.

Der Zimmtsäurepropylester wurde sowohl offen wie im geschlossenen Rohr bei den verschiedensten Temperaturen erhitzt; es konnte bei ihm aber nach der Erhitzung weder eine Verdickung noch eine Fällbarkeit mit Alkohol beobachtet werden. Mithin geht ihm die Fähigkeit mesomorph zu polymerisieren, ab.

Hydrozimmtsäureallylester.



Der Hydrozimmtsäureallylester wurde nach derselben Methode mit vorzüglichen Ausbeuten zum ersten Male dargestellt. Er siedet bei 257° und ist eine Flüssigkeit von wasserheller Klarheit.

Analyse:

- a. 0,1369 g Substanz ergaben 0,3798 g CO<sub>2</sub>  
 „ „ „ 0,0916 „ H<sub>2</sub>O  
 b. 0,2423 g Substanz ergaben 0,6728 „ CO<sub>2</sub>  
 „ „ „ 0,1606 „ H<sub>2</sub>O.

Berechnet für:

Gefunden:

	a	b
C <sub>12</sub> St <sub>14</sub> O <sub>2</sub>		
75,75 % C	75,64 % C	75,72 % C
7,42 % H	7,50 % H	7,43 % H.

Auch der Hydrozimmtsäureallylester wurde wie der Zimmtsäurepropylester einer Erhitzung unter gewöhnlichem Luftdruck und im zugeschmolzenen Rohr unterworfen, wobei aber weder eine Verdickung noch ein Niederschlag bei Zusatz von Alkohol zu bemerken war; also ist auch dieser Ester nicht imstande zu polymerisieren.

Diese Resultate weisen darauf hin, dass die mesomorphe Polymerisation des Zimmtsäureallylesters weniger durch den Charakter der den Kohlenstoff-Doppelbildungen anhängenden Gruppen bedingt ist, als vielmehr an das Vorhandensein seiner zwei Doppelbindungen geknüpft zu sein scheint. War

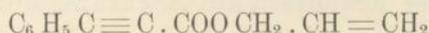


die Bedingung, dass bei gewissen Systemen tatsächlich zwei Doppelbindungen vorhanden sein müssen.

**C. Polymerisationsversuche mit dem Phenylpropionsäureallylester.**

In dem Phenylpropionsäurepropylester hatte man es mit einer Verbindung mit einer dreifachen Kohlenstoffverbindung zu thun, während früher immer nur Körper mit doppelter Bindung zu den Polymerisationsversuchen benutzt worden waren. Es war nun zunächst die Frage zu beantworten, ob Körper mit Acetylenbindung überhaupt nicht befähigt sind, mesomorph zu polymerisieren und nur dadurch die Unfähigkeit zur Polymerisation beim Phenylpropionsäurepropylester hervorgerufen wird oder ob nach anderer Ursache zu suchen ist. Ich habe deshalb auch noch Polymerisationsversuche mit dem bis jetzt noch unbekanntem

Phenylpropionsäureallylester

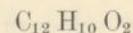


angestellt, den ich in gleicher Weise wie die anderen Ester neu darstellte. Ich habe ein leichtflüssiges stark lichtbrechendes Produkt erhalten, das unter 13 mm Druck bei 152° siedet und ähnlich wie der Zimmtsäureallylester riecht.

Analyse:

- a. 0,1723 g Substanz ergaben 0,4883 g CO<sub>2</sub>  
 „ 0,0845 g H<sub>2</sub>O  
 b. 0,1658 g Substanz ergaben 0,4703 g CO<sub>2</sub>  
 „ 0,0806 g H<sub>2</sub>O

Berechnet für:



77,38 % C

5,42 % H

Gefunden;

a

77,29 % C

5,50 % H

b

77,35 % C

5,45 % H.

Wird dieser Ester in geschlossener Röhre erhitzt, so tritt eine starke Verdickung auf. Diese Erscheinung ist von

einer deutlichen braunen Färbung begleitet, welche auf eine Zersetzung des ungesättigten Körpers hinweist. Zunächst glaubte ich, diese Braunfärbung auf eine Oxydation durch den im Rohr befindlichen Sauerstoff zurückführen zu müssen. Indessen kehrte sie auch bei der Erhitzung in Kohlensäureatmosphäre wieder, wodurch die stattfindende Zersetzung erwiesen ist.

Durch Lösen des braungefärbten Dicköls in Benzol und Fällen mit Alkohol liess ich, wenn diese Operationen mehrfach wiederholt wurden, ein ziemlich helles Zwischenprodukt isolieren.

Mithin besitzt also der Phenylpropiolsäureallylester im Gegensatz zum Phenylpropiolsäurepropylester die Fähigkeit der mesomorphen Polymerisation. Daraus geht hervor, dass:

1. eine dreifache Bindung kein Hindernis für die Polymerisation ist und dass,
2. zwei mehrfache Bindungen bei Verbindungen dieser Art die Voraussetzung der Polymerisation zu sein scheinen.

#### Schlussfolgerungen.

(Die Erscheinungen der mesomorphen Polymerisation).

Die Frage, bei welchen Körpern die mesomorphe Polymerisation auftritt, und in welcher Weise ihre Fähigkeit, mesomorph zu polymerisieren, von ihrem inneren Bau abhängig ist, lässt sich zwar hier aus Mangel an dazu notwendigem Material noch nicht erschöpfend behandeln; immerhin lassen sich aber auch jetzt schon einige Regelmässigkeiten zusammenstellen.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, scheinen in der Tat nur solche Körper zu polymerisieren, welche mindestens eine Kohlenstoffdoppelbindung besitzen.

Betrachtet man aber von diesem Gesichtspunkt aus die verschiedenen Körperklassen, so findet man, dass die Poly-

merisation offenbar auch abhängig ist von der Natur der den Bindungen anhängenden Gruppen.

Während beispielsweise

Aethylen ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ) ebenso wie auch seine Homologen

Methyläthylen ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ ) (Propylen) und

Aethyläthylen ( $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ ) (Butylen)

die Eigenschaft der mesomorphen Polymerisation nicht besitzen, kommt diese, wie gezeigt, dem

Phenyläthylen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$  (Styrol)

zu. Daraus ergibt sich, dass das Aethylen durch den Eintritt einer Phenylgruppe anders beeinflusst wird, als durch den eines aliphatischen Alkoholradikals und zwar anscheinend in einem der mesomorphen Polymerisation günstigem Sinn.

Führen wir die Betrachtung von den Mono- zu den Disubstitutionsprodukten des Aethylens unter Zugrundelegung des Styrols weiter, so zeigt sich, dass sowohl der Eintritt einer weiteren Phenylgruppe, als auch der gesättigter Alkoholradikale die mesomorphe Polymerisation verhindern. So fehlt diese beim:

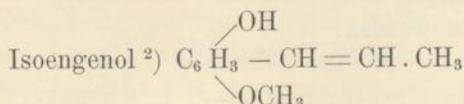
s — Diphenyläthylen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$ ) (Stilben)

sowie beim

s — Methylphenyläthylen <sup>1)</sup> ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCH}_3$ )

(s — Methylstyrol)

und beim



wiederum ein Hinweis darauf, dass der chemische Charakter der substituierenden Gruppen einen mitbestimmenden Einfluss auf die Polymerisationsfähigkeit besitzt.

Dagegen kann ein Unterschied zwischen der Wirkungsweise ungesättigter Alkoholradikale und derjeniger gesättigter wieder zum Vorschein kommen, wenn eine Carboxylgruppe

<sup>1) 2)</sup> Dr. Kronstein, private Mitteilung.

mit in Betracht gezogen wird. Ein Beispiel dafür bietet die Zimmtsäure, der die Polymerisationsfähigkeit noch abgeht. Wird diese aber mit Methyl- Aethyl- oder Propylalkohol esterifiziert, so ist zwar die mesomorphe Polymerisation nicht vorhanden, wohl aber haben diese Körper schon die Fähigkeit, im Licht in den polymeren Zustand überzugehen.

Wird dagegen die Zimmtsäure mit Allylalkohol esterifiziert, so tritt eine Polymerisation ein, die mit der mesomorphen Polymerisation des Styrols vollkommen übereinstimmt.

Die Erklärung dieser Erscheinungen kann einerseits in dem Grad der Schwächung der Carboxylgruppen durch die verschiedenen Alkoholradikale gesucht werden, andererseits — was in diesem Falle das wahrscheinlichste ist — in dem Auftreten einer weiteren doppelten Bindung, wofür meine Untersuchungen am Zimmtsäureallylester und Phenylpropionsäureallylester sprechen.

Jedenfalls ist festgestellt, dass sowohl ungesättigte Verbindungen mit nur einer  $C=D$  Doppelbindung mesomorphe Polymerisation deutlich zeigen, dass aber durch Substituenten die Eigenschaft aufgehoben werden kann und endlich, dass durch Eintritt einer weiteren ungesättigten Gruppe das Polymerisationsvermögen erhalten bleibt. Die definitive Wahrheit dieses Satzes muss allerdings noch durch weitere Beispiele erhärtet werden.

1)

2)

3)

4)

5)

6)

7)

8)

9)

### Zusammenfassung der Resultate.

- 1) Neudarstellung des Zimmtsäureallylesters und der Nachweis, dass derselbe befähigt ist, mesomorph zu polymerisieren.
  - 2) Isolierung des Zwischenproduktes.
  - 3) Bildung und Eigenschaften des Endproduktes der Polymerisation.
  - 4) Die Aenderungen der Refraktion, des spezifischen Gewichts und Viscosität der mesomorph polymerisierenden Körper mit fortschreitender Polymerisation.
  - 5) Isolierung des Styrol-Zwischenproduktes und die Bestimmung der physikalischen Konstanten der aus ihm künstlich dargestellten Produkte der ersten Phase der mesomorphen Polymerisation.
  - 6) Neudarstellung des Hydrozimmtsäureallylesters, des Phenylpropiolsäurepropylesters und des Phenylpropiolsäureallylesters.
  - 7) Nachweis der Polymerisationsfähigkeit (ausser beim Zimmtsäureallylester) beim Styracin und Phenylpropiolsäureallylester.
  - 8) Feststellung der Unfähigkeit, mesomorph zu polymerisieren beim Stilben, Zimmtsäurepropylester, Hydrozimmtsäureallylester und Phenylpropiolsäurepropylester.
  - 9) Schlussfolgerungen über Beziehungen zwischen Konstitution und Polymerisationsvermögen.
-

Zusammenfassung der Ergebnisse

- 1) Nachweis der Komplexbildung zwischen dem Metallion und dem Liganden, wobei das Komplexbildungsgleichgewicht in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionspartner verschiebbar ist.
- 2) Bestimmung der Komplexbildungskonstanten.
- 3) Einfluss der Komplexbildung auf die Löslichkeit des Liganden.
- 4) Die Abhängigkeit der Komplexbildung von der Temperatur und der Ionenstärke der Lösung.
- 5) Nachweis der Komplexbildung zwischen dem Metallion und dem Liganden in wässriger Lösung.
- 6) Bestimmung der Komplexbildungskonstanten in wässriger Lösung.
- 7) Einfluss der Komplexbildung auf die Löslichkeit des Liganden in wässriger Lösung.
- 8) Nachweis der Komplexbildung zwischen dem Metallion und dem Liganden in wässriger Lösung.
- 9) Bestimmung der Komplexbildungskonstanten in wässriger Lösung.