

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation

Seeligmann, Franz

1906

Allgemeiner Teil

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

Allgemeiner Teil.

Mit zu den am längsten bekannten Reaktionen der organischen Chemie zählen die Uebergänge einfach gebauter Substanzen in kompliziertere Gebilde ohne Aenderung der procentischen Zusammensetzung. Für diese Art der Erscheinungen, die von Johnstone¹⁾ im Jahre 1829 zuerst beobachtet wurden, führte Berzelius den Begriff der Polymerisation ein. Beispiele, die in die gleiche Kategorie chemischer Reaktionen fallen, mehrten sich in rascher Folge. Auf die Johnstone'sche Beobachtung des Paracyans, die von Berzelius und Wöhler bestätigt wurde, folgte die Entdeckung des Cyamelids²⁾ durch Liebig und Wöhler, die der polymeren Halogencyanverbindungen³⁾ durch Serullas, Wöhler u. a. sowie die der Polyamylene durch Balard⁴⁾.

Einen der interessantesten Fälle der Polymerisation gibt indes zuerst Edward Simon⁵⁾ an, der gelegentlich der Untersuchung des Styrax die Bildung des Styrols erkannte, das für sich eine leichte Flüssigkeit darstellt, beim Rektifizieren jedoch sich immer wieder in einen festen Körper verwandelt. Den so gefundenen, festen Körper betrachtete Simon als ein Oxydationsprodukt des Styrols und nannte

1) Jahrbuch der Chemie und Pharm. 1829 S. 314.

2) Berzelius'sche Jahresber. 11. S. 49.

3) Serullas, Berzelius Jahresber. 8. 89. 94 (1829) 12. 79 (1833).

Wöhler Ann. 73, 220 Ann. (1850).

Cahours & Cloëz Ann. 90, 97 (1854).

Langlois, Ann. Suppl. 1, 383 (1861).

E. v. Meyer J. pr. (2) 36, 294 (1887).

4) Journ. für pr. Chemie 34 (1845) S. 147.

5) Journ. für pr. Chemie 27, 384, 30, 213. 34, 473.

ihn „Styroloxyd“. Vollständige Klarheit brachten jedoch erst die Untersuchungen von Hofmann und Blyth¹⁾. Diese Forscher zeigten, dass das Styrol sich verdickt und fest wird ohne irgend etwas dabei abzugeben oder aufzunehmen. Aus diesem Grunde setzen sie anstelle des irreführenden Namens „Styroloxyd“ für das veränderte Produkt die Bezeichnung „Metastyrol“. Sie lehrten weiter, dass ebenso wie die Bildung von Metastyrol aus Styrol auch eine solche von Styrol aus Metastyrol möglich ist und wurden dadurch zu den Entdeckern der Beziehungen zwischen der Polymerisation und Depolymerisation.

Diese grundlegende Arbeit ist eigentlich die einzige, die sich mit den Erscheinungen der Polymerisation ausschliesslich beschäftigt. Die vielen ähnlichen Erscheinungen, die seither beobachtet worden sind, sind nichts als Gelegenheitsentdeckungen und haben nur die Richtigkeit der Hofmann'schen Resultate bekräftigt.

Das Wesen der Polymerisation ist dadurch charakterisiert, dass mehrere Moleküle eines Körpers zu einem Molekül zusammentreten, dass also bei der Polymerisierung die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Körper sich nicht ändert. Der Zerfall der hochmolekularen Verbindung in die ursprüngliche monomolekulare kann mehr oder weniger glatt erfolgen. Als sehr anschaulicher Typus der Depolymerisation ist die Bildung der Cyansäure aus Cyamelid²⁾, sowie die des Formaldehyds aus dem Paraform³⁾ zu erwähnen. Weiter haben wir eine besonders charakteristische Polymerisationserscheinung in dem von Stavely⁴⁾ entdeckten, von

¹⁾ Ann. 53, 291 (1845).

²⁾ Liebig und Wöhler Pogg. 20. 283 (1830).

Baeyer Ann. 114, 165 (1860).

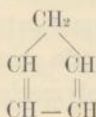
Gattermann und Rossolymo, Ber. 23. 1192.

³⁾ Tollens und F. Mayer, Ber. 21, 3503.

Kraut und Eschweiler Ann. 258, 101.

⁴⁾ Ann. 232, 384 (1886).

Etard et Lambert¹⁾ sowie Krämer und Spilker²⁾ näher untersuchten Cyklopentadien



vor uns. Dieses unter den Zersetzungsprodukten von rohem Phenol bei Rotglühhitze gebildete Cyklopentadien stellt eine niedrig siedende, leichte Flüssigkeit dar. Nach kurzer Zeit nimmt sie von selbst eine krystallinische Form an, und das so gebildete Produkt weist bei der gleichen prozentischen Zusammensetzung das doppelte Molekulargewicht auf. Es ist also in das Dicyklopentadien übergegangen, welches indes durch Erhitzen leicht wieder in Cyklopentadien zurückverwandelt werden kann.

Ueberblickt man alle die als Polymerisationserscheinungen angesprochenen Vorgänge, so findet man, dass jede Reaktion, bei der die Bildung eines hochmolekularen Körpers aus einer niedermolekularen Verbindung ohne Aenderung der prozentischen Zusammensetzung statthat, in die Klasse der Polymerisation gereiht wurde. Dagegen wurde auf das etwaige Vorhandensein oder gänzliche Fehlen der Depolymerisation weniger Wert gelegt.

Erst in neuester Zeit bearbeitete Kronstein³⁾ im hiesigen Laboratorium das Gebiet der Polymerisation im Zusammenhang mit der Depolymerisation, wobei ihn der Gedanke leitete, alle jene vielen aufgefundenen Polymerisationserscheinungen genauer zu klassifizieren. Es gelang ihm auch tatsächlich festzustellen, dass verschiedene Arten der Poly-

¹⁾ Bull. Ser. 2 Band 24 S. 546

²⁾ Ber. 29 S. 557.

³⁾ Ber. 35 S. 4150 (1902), ausserdem:

Vortrag auf der 73. Vers. der Gesellsch. deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg vom 22.—28. Sept. 1901. (Ref.: Chem. Ztg. S. 859 Jahrgang 1901).

merisation existieren, die sich von einander streng unterscheiden lassen. Für die von ihm mit Sicherheit charakterisierten Gruppen der Polymerisation führte er Namen ein, die so gewählt sind, dass sie bereits durch sich selbst die besonderen Klassen der Polymerisation, auf die sie Bezug haben, ihren Eigenschaften nach bezeichnen. So fasst er alle Polymerisationen, bei denen während des Gesamtumwandlungsprozesses nur zwei Körper auftreten, nämlich das monomolekulare Ausgangsmaterial und das polymere Endprodukt unter dem Begriff der euthiomorphen Polymerisation zusammen. Charakteristisch für die euthiomorphe Polymerisation ist in den meisten Fällen die successive Ausscheidung des polymeren Körpers aus dem monomolekularen, und dass die euthiomorphen Endprodukte besonders schön die Depolymerisation zeigen. Wird z. B. Cyansäure aus der Kältemischung entfernt, so beginnt bei Steigerung der Temperatur über den Gefrierpunkt eine energische Reaktion, wobei sich ein fester amorpher Körper in Partikelchen ausscheidet, welche sich spontan zusammenballen. Diese Reaktion dauert so lange, als noch monomolekulare Cyansäure vorhanden ist. Erhitzt man das so erhaltene Cyamelid und fängt die Dämpfe in einer starken Kältemischung auf, so resultiert wiederum die monomolekulare Cyansäure. — Eine analoge Erscheinung spielt sich beim Formaldehyd ab.

Eine andere Klasse von Polymerisationen, die Kronstein mit dem Namen der mesomorphen Polymerisation belegte, verläuft ungleich komplizierter. Die Reaktion, welche gewöhnlich durch Erhitzen eingeleitet wird, spielt sich in zwei Stadien ab, und zwar so, dass mindestens drei verschiedene Körper zu unterscheiden sind. Dabei verdickt sich der monomolekulare Körper, ohne dass irgend welche Ausscheidung eintritt, und wenn dann die Verdickung einen bestimmten Grad erreicht hat, erfolgt plötzliches Gerinnen der ganzen Masse, die schliesslich nach fortgesetztem Erhitzen zu einem

festen spröden Endprodukt führt. Den Zustand bis zum Eintritt der Gelatinierung bezeichnet Kronstein als erste Phase der mesomorphen Polymerisation, während der Zustand vom Eintritt der Gelatinierung bis zur Bildung des spröden Körpers die zweite und Endphase darstellt. In seiner noch nicht publizierten ausführlichen Arbeit bringt er verschiedene Beweise dafür bei, dass die erste Phase der mesomorphen Polymerisation in der Bildung eines Zwischenprodukts besteht, welches in der monomolekularen Verbindung gelöst bleibt. Mit zunehmender Bildung des Zwischenprodukts wächst die Verdickung.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, durch Feststellung der Aenderung der physikalischen Konstanten des in Polymerisierung begriffenen monomolekularen Körpers, sich ein Bild über den Fortgang der ersten Phase der Polymerisation zu verschaffen. Ganz abgesehen von den chemischen Feststellungen, die Kronstein gemacht hat, sollte durch physikalische Hilfsmittel die Frage gelöst werden, ob die erste Phase der mesomorphen Polymerisation lediglich aus einer Lösung des gebildeten Zwischenprodukts in der monomolekularen Verbindung besteht, oder ob die einfache Substanz in ihrer ganzen Masse successive in immer höhere polymere Zustände übergeht. Um diese beiden etwaigen Möglichkeiten durch ein Beispiel zu illustrieren, wollen wir mit Kronstein annehmen, dass das Zwischenprodukt aus 12 Einzelmolekülen des Ausgangsmaterials bestände. Dann kann man sich die Entstehung der ersten Phase der Polymerisation (die Verdickung) auf folgende zwei Arten vorstellen. Operiert man beispielsweise mit 24 Molekülen des einfachen Körpers, so würden sich 12 Moleküle zu einem Molekül des Zwischenprodukts vereinigen und dieses neue polymere Molekül würde dann in den restierenden 12 einfachen Einzelmolekülen gelöst sein können. Derselbe Grad der Verdickung könnte aber auch dadurch eintreten, dass, ähnlich wie beim

Cyklopentadien, je zwei Moleküle zu einem Molekül sich zusammenschliessen und aus den 24 Molekülen 12 Paare entstehen. Die so gebildete dimolekulare Form würde bei weiterem Erhitzen sich vielleicht wiederum verdoppeln u. s. w. bis bei einer bestimmten Molekulargrösse die Gelatinierung erfolgt.

Durch die Ergebnisse meiner experimentellen Untersuchungen, die als die ersten Schritte auf diesem Gebiet zu betrachten sind, und selbstverständlich durch weitere Untersuchungen ausgebaut werden müssen, ist klargelegt worden, dass der Brechungsindex und das spezifische Gewicht allmählich steigen, ähnlich wie bei Lösungen, bei denen der eine Component beständig zunimmt. Da die Aenderung dieser physikalischen Grössen regelmässig erfolgt, so steht es nicht im Widerspruch mit der Kronstein'schen Annahme, dass mit fortschreitender Polymerisation die feste Modifikation zunimmt, während die flüssige, monomolekulare, sich in gleichem Masse vermindert. Besonders bemerkenswert sind die Resultate, die ich durch die Bestimmung der Viskosität erhielt. Es ist bekannt, und ich habe dies an einem Beispiel nachgeprüft und für richtig befunden, dass bei der Auflösung von zähen Körpern in Flüssigkeiten die Viskosität langsam wächst, und dass erst bei hohen Concentrationen, bei denen die Menge des zähen Körpers zurücktritt, die Viskosität rapid steigt. Dieselbe Erscheinung habe ich bei der ersten Phase der mesomorphen Polymerisation konstatieren können. Die erhaltenen physikalischen Resultate sind nun zwar an sich nicht beweiskräftig, aber sie stehen doch wenigstens mit der Annahme in gutem Einklang, dass der Verdickungsprozess der mesomorphen Polymerisation auf der Bildung eines festen Zwischenprodukts beruht, das im monomolekularen, unveränderten Ausgangskörper gelöst ist. Solange der monomolekulare prozentualiter überwiegt, wächst die Viskosität langsam; mit Abnahme des Ausgangskörpers und Zunahme

des Zwischenprodukts aber, erhöht sich die Viskosität in raschem Tempo.

Da nun aber, wie schon angedeutet, zugegeben werden muss, dass sowohl die im Sinne einer Geraden erfolgende Zunahme des spezifischen Gewichts und des Brechungsindex, als auch die eigenartigen in der Viskosität zum Ausdruck kommenden Verdickungserscheinungen ebenso nicht im Widerspruch stehen mit der zweiten der oben skizzierten Auffassungen, der successiven Polymerisation durch die ganze Masse, richtete ich, um eine Entscheidung nach der einen oder anderen Richtung herbeizuführen, mein Augenmerk auf die Beschaffenheit des Zwischenprodukts. War die Kronstein'sche Hypothese richtig, so musste in allen Zwischenstadien dasselbe Zwischenprodukt erhältlich sein, während die Richtigkeit der zweiten Annahme eine mit fortschreitender Polymerisation eintretende Veränderung des Zwischenprodukts ergeben musste.

Es soll aber hier ausdrücklich bemerkt werden, dass in dieser Arbeit die Frage, ob das Zwischenprodukt ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch verschiedener polymerer Substanzen ist, offen bleibt. Das Zwischenprodukt ist dadurch charakterisiert, dass es bei diesen Polymerisationserscheinungen, bei denen eine successive äussere Veränderung wahrzunehmen ist, ohne dass sich die Zusammensetzung ändert, als ein notwendiges Glied zur Erreichung der unlöslichen Endform angesehen werden muss.

Wie ich im experimentellen Teil zeigen werde, stösst die Darstellung des Zwischenprodukts in vollkommen reiner Form auf Schwierigkeiten. Diese werden dadurch verursacht, dass der zu meinen Versuchen verwendete monomolekulare Ester sehr hoch siedet, weshalb die Isolierung des Zwischenprodukts nur nach der unten näher ausgeführten Fällungsmethode möglich ist. Die Beschaffenheit des Zwischenprodukts aber erschwert seine Befreiung vom Fällungsmittel. Ich habe

daher das leicht rein darstellbare Zwischenprodukt des Styrols ($C_6H_5CH=CH_2$) mitbearbeitet.

Aus den Resultaten meiner Untersuchungen ergaben sich noch einige interessante Regelmässigkeiten in Bezug auf den Zusammenhang zwischen der Konstitution einer Verbindung und ihrer Fähigkeit, mesomorph zu polymerisieren.

So hat schon Kronstein¹⁾ beobachtet, dass Stilben ($C_6H_5CH=CH.C_6H_5$) nicht befähigt ist, zu polymerisieren; wird es auch noch so lange unter seiner Zersetzungstemperatur erhitzt, so ist keinerlei Veränderung wahrzunehmen, weder an seiner Krystallisationsfähigkeit noch an seinem Schmelzpunkt.

In gleicher Weise fand auch ich, dass sowohl dem Zimmtsäurepropylester ($C_6H_5CH=CH.CH_2.CH_2.CH_3$) als auch dem Hydrozimmtsäureallylester ($C_6H_5CH_2CH_2.COOCH_2.CH=CH_2$) und dem Phenylpropiolsäurepropylester ($C_6H_5C\equiv C.COOCH_2CH_2.CH_3$) die Polymerisation abgeht, dass dagegen Zimmtsäureallylester ($C_6H_5CH=CH.CH_2CH=CH_2$) Styracin ($C_6H_5CH=CH.CH_2OOC.CH=CH.C_6H_5$), Phenylpropiolsäureallylester ($C_6H_5C\equiv C.COOCH_2.CH=CH_2$), wie experimentell gezeigt werden wird, polymerisieren.

Es ist hieraus wohl der Schluss zu ziehen, dass überhaupt nur solche Körper die Erscheinung der Polymerisation zeigen, die in ihrer chemischen Struktur mindestens eine Doppelbindung des Kohlenstoffs aufweisen. Aber nicht alle derartige Verbindungen polymerisieren; es hängt vielmehr ganz vom Charakter der beiderseitigen Substituenten ab, ob eine Polymerisation eintritt oder nicht.

In dem letzten Kapitel und in den Schlussfolgerungen meiner Arbeit werde ich noch des näheren auf diese Verhältnisse zurückkommen.

Bei dem nun folgenden experimentellen Teil habe ich nachstehende Anordnung des vorliegenden Stoffes gewählt:

¹⁾ Private Mitteilung.

- I. Darstellung des Ausgangsprodukts: Zimmtsäureallylester.
 - II. Polymerisation des Zimmtsäureallylesters.
 - A. Darstellung des Zwischenproduktes.
 - B. Darstellung des Endproduktes.
 - III. Aenderung der physikalischen Constanten mit fortschreitender Polymerisation.
 - A. Beim Zimmtsäureallylester.
 - α . Refraktion
 - β . Spez. Gewicht
 - γ . Viscosität.
 - B. Beim Styrol.
 - IV. Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen der Constitution einer Verbindung und ihrer Fähigkeit, mesomorph zu polymerisieren.
 - A. Polymerisationsversuche mit Stilben und Styracin.
 - B. Polymerisationsversuche mit Verbindungen mit nur einer mehrfachen Kohlenstoffverbindung: Zimmtsäurepropylester, Hydrozimmtsäureallylester, Phenylpropiolsäureallylester.
 - C. Polymerisationsversuche mit dem Phenylpropiolsäureallylester.
-