

**30. S. W. Lebedew und E. P. Filonenko: Untersuchungen auf dem Gebiete der Polymerisation<sup>1)</sup>; X. Mitteilung: Über die Einwirkung einiger Silicate auf ungesättigte Verbindungen.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Militär-Medizinischen Akademie zu Leningrad (St. Petersburg).]

(Eingegangen am 17. November 1924.)

L. Gurwitsch<sup>2)</sup> hat im Laufe seiner Studien über die Erscheinungen der Absorption die Beobachtung gemacht, daß unter dem Einfluß von nur schwach erhitztem Floridin (= Florida-Bleicherde) — ein Silicat, das zur Entfärbung von Ölprodukten große technische Verwendung findet — Amylen sich in Diamylen umwandelt und auch Pinen sich polymerisieren läßt.

Schon bei unseren ersten Experimenten mit Floridin und andern Silicaten, welche die Rolle polymerisierender Agenzien zu spielen vermögen, bemerkten wir, daß neben den ungesättigten Verbindungen, die sich durch Floridin polymerisieren lassen, es auch eine ganze Reihe von organischen Stoffen gibt, die sich der Bleicherde gegenüber vollkommen indifferent verhalten. So ist z. B. aus dem weiter unten mitgeteilten experimentellen Material zu ersehen, daß es Fälle gibt, in welchen ungesättigte Verbindungen, die mehrere Jahre lang mit Floridin in einem zugeschmolzenen Gefäß aufbewahrt worden waren, keine Umwandlung erfahren hatten.

Von besonderem Interesse ist aber die Tatsache, daß einige von denjenigen Substanzen, die sich beim Erwärmen leicht polymerisieren, wie z. B. das *asymm.* Dimethyl-allen<sup>1)</sup>, oder solche, die sich, wenn auch langsam, so doch schon bei gewöhnlicher Temperatur polymerisieren, wie z. B. das Divinyl<sup>2)</sup>, unter der Einwirkung des Floridins völlig unverändert bleiben.

Das oben erwähnte *asymm.* Dimethyl-allen z. B. konnte bei Zimmertemperatur drei Monate und verflüssigtes Divinyl sogar über ein ganzes Jahr über Floridin aufbewahrt werden, ohne daß irgendwelche Umwandlung eintrat; das Isopren — ein Homologes des Divinyls — dagegen läßt sich durch Zufügung von Floridin leicht polymerisieren.

Zur Aufklärung dieser Tatsache stellten wir Untersuchungen an über die Einwirkung des Floridins auf eine ganze Reihe von ungesättigten Verbindungen, hauptsächlich jedoch von Äthylen-Verbindungen. Dabei ergaben sich folgende Regelmäßigkeiten: Von den Äthylen-Verbindungen lassen sich mit Floridin nur diejenigen polymerisieren, die Derivate von *asymmetrisch* zweifach- und dreifach-substituiertem Äthylen darstellen; d. h. es polymerisieren sich Äthylene folgender Konstitution: (R)(R')C:CH<sub>2</sub> und (R)(R')C:CH.R''. Einfach-substituierte Äthylene, sowie *symmetrisch* zweifach- und vierfach-substituierte Äthylene lassen sich dagegen nicht polymerisieren.

Diese Regel kann in voller Allgemeingültigkeit auf Diäthylen-Verbindungen angewendet werden. Diejenigen Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe, die auch nur einen der oben angeführten Komplexe enthalten, wie z. B. das Isopren, CH<sub>2</sub>:CH.C(CH<sub>3</sub>):CH<sub>2</sub>, lassen sich polymerisieren; alle übrigen aber nicht. Allen-Derivate, die weder zweifach- noch dreifach-

<sup>1)</sup> S. W. Lebedew, *Ж.* **42**, 949 [1910], **48**, 820, 1124, 1736 [1911], **45**, 1249, 1388, 1390 [1913], **48**, 997 [1916], **54**, 223 [1922]; *C.* **1910**, II 1744, **1911**, II 1915, **1912**, I 1440, 1695, **1914**, I 1402, 1412, 1412. — *Revue général de la chimie pure et appliquée*, Paris, 1914—1915. Übersetzung aus dem Russischen (Abhandlung II—VII).

<sup>2)</sup> *Ж.* **47**, 823 [1915].

substituierte asymmetrische Äthylen-Derivate sind, scheinen sich mittels Floridins nicht polymerisieren zu lassen, wenigstens solange Erwärmung vermieden wird. Von dieser Gruppe haben wir bisher allerdings nur das *asymm.* Dimethyl-allen,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{CH}_2$ , untersucht, bei dem sich mit Floridin keine Polymerisation einstellte.

Von den Acetylen-Derivaten sind von uns das Isopropyl- und das Tertiärbutyl-acetylen untersucht worden, die sich beide nicht polymerisieren lassen. Augenscheinlich zeigen aber alle Acetylen-Derivate diese Eigenschaft.

Die Fähigkeit der asymmetrisch zweifach und dreifach substituierten Äthylene, sich unter der Einwirkung gewisser Silicate zu polymerisieren, erinnert an die längst bekannte Eigenschaft derselben Stoffe, sich in Schwefelsäure aufzulösen und dabei zu polymerisieren. Die Einwirkung der Silicate ähnelt am meisten der polymerisierenden Wirkung einer mit Wasser im Verhältnis 2:1 Gew.-Tl. verd. Schwefelsäure; doch ist die Einwirkung der Silicate zugleich eine energisichere und einheitlichere: Während bei Anwendung von Schwefelsäure eine Entwicklung von  $\text{SO}_2$  und Verharzung der Produkte stattfindet, ist beim Gebrauch von Floridin auch nicht eine Spur von Verharzung nachzuweisen, die Produkte der Polymerisation sind vielmehr stets vollkommen farblos. Andererseits konnten jedoch auch Unterschiede in der Wirkung dieser beiden Agenzien wahrgenommen werden: So wies z. B. das sich bei Einwirkung von Schwefelsäure energisch polymerisierende Pyrrol nicht die geringste Spur von Polymerisation auf, nachdem es zwei Jahre lang über Floridin in einer zugeschmolzenen Röhre gestanden hatte, und ganz dasselbe ließ sich bei den Acetylen-Kohlenwasserstoffen feststellen.

### Beschreibung der Versuche.

Vorbereitung und Prüfung des Silicats: Unsere Untersuchungen wurden mit verschiedenen Silicaten angestellt; da jedoch die hier beschriebenen Proben oder Experimente ausschließlich mit Floridin ausgeführt worden sind, so wollen wir uns auf die Beschreibung der Zubereitung dieses Silicats beschränken.

Floridin ist ein saures Silicat. Das von uns zur Analyse benutzte Probestück hatte folgende Zusammensetzung<sup>3)</sup>:  $\text{SiO}_2$  55,28%;  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  21,05%;  $\text{MgO} + \text{CaO}$  4,29%;  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  1,89%;  $\text{H}_2\text{O}$  17,88%.

Das uns von der Firma Bensman gelieferte Floridin-Material war von hellgrauer Farbe, wurde jedoch nach dem Austreiben des in ihm enthaltenen Wassers durch Erhitzen bis zur Rotglut rosafarbig. Es war zunächst gänzlich außerstande, bei ungesättigten Stoffen eine Polymerisation hervorzurufen. Bei andauerndem mäßigen Erhitzen auf eine Temperatur von 275–325° verlor es leicht 12–12,3%  $\text{H}_2\text{O}$ ; ein weiterer Wasserverlust trat dann auch bei nochmaligem vielstündigen Erhitzen nur noch äußerst langsam ein. In dieser Weise vorbehandeltes Floridin war von grauer Farbe und erwies sich nunmehr als höchst aktiv. Das Erhitzen wurde in Tiegeln oder Schalen, im Luftbad oder in der Röhre eines elektrischen Ofens ausgeführt. Das Erwärmen dauerte 2 Stdn. Erhitzen auf nur 200° oder weniger (mit 9–10% Wasserverlust) ergab ein nur wenig aktives Floridin. Proben der Bleicherde, die überhitzt worden waren und mehr als 12,5%  $\text{H}_2\text{O}$  verloren hatten, er-

<sup>3)</sup> Gurwitsch, loc. cit.

wiesen sich ebenfalls als nur wenig oder überhaupt nicht mehr aktiv. Augenscheinlich enthält das Floridin mithin zweierlei Arten von Wasser. Möglich ist, daß die leicht entweichenden 12—12.3% lediglich adsorbiert sind, während die schwer entweichenden 6% augenscheinlich Konstitutions-Wasser darstellen. Das Entweichen dieses letzteren bewirkt große Umwandlungen sowohl in der Natur des Stoffes selbst, als auch in seinen Oberflächen-Eigenschaften.

#### Prüfung der Aktivität.

Bei unseren Experimenten mit geglühtem Floridin stützten wir uns auf die Eigenschaft derselben, gasförmiges Isobutylene mit großer Leichtigkeit zu polymerisieren; hierbei bildet sich eine Mischung flüssiger Produkte, die den Katalysator durchnässen. Beim Gebrauch aktiver Floridinproben findet diese Durchnässung schon nach 1—2 Min. statt; unaktive Floridinproben werden dagegen beim Durchleiten von Isobutylene entweder garnicht oder nur langsam durchnäßt.

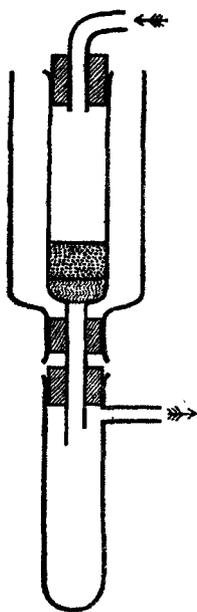
Als Apparat diente bei dieser Prüfung ein Rohr (vergl. die nebenstehende Zeichnung), das 10 cm lang war und einen Durchmesser von 1—1.5 cm hatte; es lief in ein feineres Rohr aus und enthielt in seinem unteren Teil eine Schicht Glaswolle, die 2 cm hoch mit Floridin überstreut war. Das Rohr war von einer Wasserwanne umgeben, denn bei dem hier in Rede stehenden Vorgang ist äußere Kühlung durchaus notwendig, da während der Polymerisation des durchgeleiteten Isobutylen sich die Temperatur des Floridins dermaßen erhöht (auf 130—140°), daß die polymeren Formen — ein Dimeres und ein Trimeres — sich verflüchtigen und vom Isobutylene-Strom mit fortgerissen werden. Dabei findet keine Durchnässung statt. Bei anhaltendem Durchleiten von Isobutylene durch einen solchen Apparat fließen die polymeren Formen in den unteren Teil des Apparates ab, von dem sie aufgenommen werden.

Dieser Umwandlungsprozeß eines gasförmigen Körpers in eine Mischung von flüssigen Polymeren ist dermaßen leicht demonstrierbar und bequem auszuführen, daß wir ihn als Vorlesungsversuch empfehlen möchten. Das in der oben geschilderten Weise vorbereitete Floridin muß in einem gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt werden, da es sonst die Feuchtigkeit der Luft absor-

bieren und damit seine Aktivität einbüßen würde. Die von uns verwendete Bleicherde war entweder körnig (Durchmesser der Körner ungefähr 0.5 mm) oder pulverförmig.

#### Ausführung der Versuche.

Die der Probe unterworfenen ungesättigten Verbindungen wurden bis auf 0° abgekühlt und dann mit gewöhnlich 25—100% ihres Gewichtes an gleichfalls abgekühltem Floridin vermischt. Das Gefäß wurde hiernach fest zugeschmolzen und bei Zimmertemperatur einige Tage, manchmal auch einige Monate und in gewissen Fällen sogar einige Jahre aufbewahrt. Beim Öffnen des Gefäßes wurde die darin enthaltene Flüssigkeit abgegossen und untersucht. In Anbetracht dessen, daß Floridin ein beträchtliches Quantum der der



Probe unterzogenen Substanz zu adsorbieren pflegt, wurde es, wenn nötig, mit Äther extrahiert. Die Frage, ob eine Polymerisation stattgefunden hatte oder nicht, wurde dann durch Destillieren des Probestoffes gelöst. Hierbei wurden leichtflüchtige Flüssigkeiten vom Floridin abgetrieben, welches beim Abwiegen eine Gewichtszunahme zeigte.

Als Beispiel einer Floridinprobe sei hiermit unser Versuch mit Isopropyl-äthylen angeführt, das durch sorgfältiges Auswaschen mit Schwefelsäure von Isomeren befreit war und bei 21° siedete. In zwei Ballons wurden je 15,0 g Floridin und 25,0 g Isopropyl-äthylen fest eingeschmolzen. Die Ballons wurden öfters umgeschüttelt. Der eine wurde nach drei, der andere nach zehn Tagen geöffnet. Der geöffnete Ballon wurde mit einem Kühler verbunden und der Kohlenwasserstoff mittels eines siedenden Wasserbades übergetrieben. Hiernach wurde der Ballon mit dem in ihm enthaltenen Floridin zurückgewogen. Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

	I	II
Übergetriebener Kohlenwasserstoff . . . . .	23,5 g	23,3 g
Vom Floridin adsorbiert . . . . .	0,7 g	0,7 g
	Summe	24,0 g
Verlust beim Destillieren . . . . .	0,8 g	1,0 g

Es hatte also keine Polymerisation stattgefunden. Die Siedetemperatur des abgetriebenen Kohlenwasserstoffs war wiederum 21°. In beiden Proben hatte das Floridin ein gleiches Quantum von Kohlenwasserstoff adsorbiert, und zwar 4,6%, wie sich aus seinem Gewicht nachweisen ließ.

### Ergebnisse von Versuchen mit ungesättigten Verbindungen und Floridin.

Die Tabelle auf S. 167 enthält diejenigen ungesättigten Verbindungen, die der Einwirkung von Floridin ausgesetzt wurden. In der letzten Spalte sind die Produkte angegeben, die sich bei der Polymerisation bilden und zur Zeit von uns eingehender untersucht werden. Bezüglich des *asymm.* Diphenyl-äthylens sind die Resultate der Untersuchungen schon veröffentlicht\*).

In der Tabelle sind die Formeln derjenigen Verbindungen unterstrichen, die sich mit Floridin nicht polymerisieren lassen, bei denen jedoch eine Neigung zur Polymerisation konstatiert worden ist. Von den in der Tabelle aufgeführten Gasen ist das Äthylen nur in gasförmigem Zustande durch Überleiten über eine Floridinschicht geprüft worden. Propylen, Butylen und Diphenyl sind sowohl in gasförmigem, als auch in flüssigem Zustande untersucht worden. Stilben kam nur im geschmolzenen Zustande zur Anwendung.

### Praktische Anwendbarkeit der Polymerisations- methode mit Floridin.

Die Eigenschaft des Floridins, ausschließlich asymmetrisch zweifach- und dreifach-substituierte Äthylen-Derivate zu polymerisieren, kann zur Lösung von zwei Problemen benutzt werden:

1. Zur Unterscheidung der asymmetrisch zweifach- und dreifach-substituierten Äthylen-Derivate von den übrigen Stufen der Substitution des Äthylens.

Aus den voranstehenden Ausführungen läßt sich leicht entnehmen, wie dieses Problem in der Praxis gelöst werden kann. Es bleibt nur noch hinzu-

\* S. W. Lebedew, B. 56, 2349 [1923].

	Formel der Substanz	Dauer des Versuchs	Beziehung zum Floridin	Resultate der Polymerisation		
einfach-substituierte Äthylen-Derivate	1 $\text{CH}_2:\text{CH}_2$	3 Stdn.	Lassen sich nicht polymerisieren			
	2 $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Br}$	30 Tage				
	3 $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_3$	30 Tage				
	4 $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	10 Tage				
	5 $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}_2$	7 Tage				
	6 $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}_2$	2 Jahre				
symm. zweifach-substituierte	7 $\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$	7 Tage				
	8 $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$	3 Tage				
	9 $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOC}_2\text{H}_5$	7 Tage				
asymmetrisch zweifach-substituierte	10 $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)_2$	30 Tage			Lassen sich polymerisieren	ununterbrochene Reihe von polymeren Formen, vom Dimeren bis zum Polymeren von sehr hoh. Teilgewicht Dimeres, Trimeres, Polymeres Dimeres, Trimeres, Polymeres Zwei dimere Formen <sup>4)</sup>
	11 $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$	7 Tage				
	12 $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$	9 Tage				
	13 $\text{CH}_2:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	30 Tage				
	14 $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2$	17 Tage				
	15 $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}:\text{CH}_2$	10 Tage				
	16 $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3).\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$	10 Tage				
	17 $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$	20 Tage				
dreifach-substituierte	18 $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_3$	7 Tage	Lassen sich polymerisieren	Dimeres und Trimeres Dimeres nicht untersucht		
	19 $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)_2$	10 Tage				
	20 $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$	15 Tage				
	21 $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$	7 Tage				
	22 $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{CH}_2$	30 Tage				
23 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C} \text{CH}$	10 Tage	Lassen sich nicht polymerisieren				
24 $(\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{C}:\text{CH}$	3 Jahre					
25 Pyrrol	2 Jahre					

zufügen, daß bei flüchtigen Verbindungen die Polymerisation sich leicht dadurch konstatieren läßt, daß das Produkt auf Glanzpapier einen untülbaren Ölfleck hinterläßt.

2. Zur Absonderung der asymmetrisch zweifach- und dreifach-substituierten Äthylen-Derivate von den übrigen Substitutionsstufen des Äthylens.

Eine Mischung von Äthylen-Derivaten verschiedener Substitutionsstufen wird mit pulverisiertem Floridin in ein Gefäß eingeschmolzen. Diese Mischung, die ab und zu aufgeschüttelt werden muß, wird bei Zimmertemperatur während einiger Tage aufbewahrt. Die Dauer des Aufbewahrens hängt von der Aktivität des Floridins, und auch von den Eigenschaften der der Polymerisation unterliegenden Substanz ab. Diejenigen Anteile, die sich

nicht polymerisieren ließen, wurden von den Polymeren durch Destillieren getrennt.

Auf diese Weise ist das Divinyl vom Isobutylene getrennt worden. Eine Mischung der verflüssigten Gase wurde mit Floridin 7 Tage in einem zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt. Aus dem darauf geöffneten Gefäß wurde das Divinyl, das sich nicht polymerisiert hatte, in den Gasometer übergeführt; es erwies sich vollkommen rein.

In vielen Fällen ist der polymerisierte Teil nicht als gänzlich verloren zu betrachten. Es gelingt öfters, die polymeren Formen wieder zu depolymerisieren, und zwar durch Erwärmen mit Floridin auf eine nicht besonders hohe Temperatur. Meistens läuft dieser Depolymerisationsprozeß glatt ab; manchmal jedoch stellen sich Schwierigkeiten ein: Es entstehen nämlich gelegentlich nicht nur isomere Formen des Ausgangsmaterials, sondern auch solche Molekeln, die entweder reicher oder aber ärmer an Kohlenstoff sind als das zu grunde liegende Monomere.

Eine nähere Beschreibung der Depolymerisations-Erscheinungen soll späterhin nachfolgen.

### 31. Alfons Klemenc und Adolf Schroth: Über die Einwirkung des Stickstoffdioxydes auf metallisches Kupfer und dessen Adsorption an Kupferoxydul.<sup>1</sup>

(Eingegangen am 26. November 1924.)

Von Sabatier und Senderens<sup>1)</sup> sind besondere Reaktionsfähigkeiten der Metalle gegenüber reinem Stickstoffdioxid entdeckt worden, sie glaubten, auf Grund dieser Untersuchungen eine besondere Körperklasse anorganischer Verbindungen gefunden zu haben. Diese „métaux nitrosés“ sind bis zum Jahre 1921 eigentlich nicht weiter untersucht worden. Tartar und Semon<sup>2)</sup> waren die ersten, welche nach den Angaben von Sabatier und Senderens Nitro-kupfer herzustellen versuchten. Sie fanden, daß die Formel für Nitro-kupfer nicht den Angaben von Sabatier und Senderens entsprechen dürfte. Das Reaktionsprodukt ist nicht rein, als hauptsächlichster Vorgang wäre die Bildung eines Cupronitrates anzunehmen.

Die Arbeit dieser zwei Forscher hat die Angelegenheit nicht vollständig zu klären vermocht. Wir versuchten nun, hier etwas klarer zu sehen. Deshalb unternahmen wir es, die Nitro-metalle herzustellen und ihre Eigenschaften vom physikalisch-chemischen Standpunkte näher zu definieren. Sie schienen für eine solche Untersuchung sehr einladend. Während unserer Arbeit erschien eine Abhandlung von J. R. Park und I. R. Partington<sup>3)</sup>, die sich ebenfalls mit Nitro-kupfer befaßt, dem auch wir gleich von Beginn an unsere Aufmerksamkeit widmeten. Diese Arbeit nun mit den Ergebnissen unserer eigenen Untersuchungen gibt heute wohl ein ganz klares Bild über die Reaktion des  $\text{NO}_2$  mit Kupfer und auf Grund desselben auch wohl für alle anderen Metalle, die gleiches Verhalten zeigen.

In den Arbeiten haben wir, wo es nur möglich war, Hochvakuum angewendet, um die nicht zu umgehenden Verunreinigungen des  $\text{NO}_2$  durch

<sup>1)</sup> C. r. **115**, 236 [1892], **116**, 756 [1893].

<sup>2)</sup> Am. Soc. **43**, 494 [1921].

<sup>3)</sup> Soc. **125**, 72 [1924].